

1902.

Nr. 8.

# ANNALEN DER PHYSIK.

BERGÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH  
P. A. C. GREU, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

## VIERTE FOLGE.

BAND 7. HEFT 3.

DEUTSCHEN BAND 812. BANDES 3. HEFT.

### KURATORIUM:

-F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RONTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG  
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND HERAUSGEGEBEN VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.



LEIPZIG, 1902.  
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BAETH.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postbüros und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) umgegebenen Jahrgang 35 M.

(Ausgegeben am 15. März 1902.)

## Inhalt.

	Seite
1. Max Toepler. Grenzpotentialdifferenzen der elektrischen Entladung in Luft von Atmosphärendruck . . . . .	477
2. Hans Beggerow. Elektricitätszerstreuung durch Verdampfung von Flüssigkeiten . . . . .	494
3. Emil Kohl. Ueber die Transversalschwingungen einer elektrischen Kugel . . . . .	516
4. H. Murakawa und T. Tamaru. Ueber die Veränderung der elektrischen Leistungsfähigkeit eines Pulvers durch Induction . . . . .	554
5. F. Henning. Ueber radioactive Substanzen . . . . .	562
6. K. v. Wesendeneck. Einige Bemerkungen über die Arbeit des Hrn. Wiedeburg zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	576
7. Emil Lüdin. Nachweis elektrischer Schwingungen in Spulen aus dem stationären und variablen Temperaturzustand bestimmt, und Wärmefluss in einer durch Kühlwasser bespülten Endfläche eines Wärmeleiters . . . . .	589
8. W. Schaufelberger. Wärmeleitungsfähigkeit des Kupfers, aus dem stationären und variablen Temperaturzustand bestimmt, und Wärmefluss in einer durch Kühlwasser bespülten Endfläche eines Wärmeleiters . . . . .	589
9. G. Quincke. Ueber unsichtbare Flüssigkeitsschichten und die Oberflächenspannung flüssiger Niederschläge bei Niederschlagmembranen, Zellen, Colloiden und Gallerten . . . . .	611
10. Felix M. Exner. Ueber den Gleichgewichtszustand eines schweren Gases . . . . .	638
11. P. Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle . . . . .	637
12. F. Neesen. Bemerkung zu einem Aufsatze von Hrn. Kahlbaum über Quecksilberluftpumpen . . . . .	699
13. Mathias Cantor. Zur Bestimmung von Capillaritätsconstanten . . . . .	698

Manuscrpte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Giessen, Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscrpte druckfertig einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuschneinen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscripts recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscripts (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschriften der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahresszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.



zwe  
sch  
End  
als  
Ele  
und  
nach  
der  
folg  
lade  
Ele  
bog  
(kle  
bein  
trit  
eine  
eine

Ele  
frü  
neg

Im  
dery  
strö  
Leite

## ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 7.

*1. Grenzpotentialdifferenzen der elektrischen  
Entladung in Luft von Atmosphärendruck;  
von Max Toepler.*

Das Fliessen von Elektricität durch einen Schlagraum zwischen zwei Elektroden kann, wie bekannt, in sehr verschiedener Form erfolgen. Um alle positiven und negativen Entladungsformen möglichst rein ausgebildet zu erhalten, seien als Elektroden eine ausgedehnte Platte und eine kleine (Kugel-) Elektrode einander gegenübergestellt. Durch die Schlagweite und die Stärke des zugeführten Stromes ist dann, wie früher nachgewiesen<sup>1)</sup>, die Entladungsform in den meisten Fällen eindeutig bestimmt. Für Schlagweiten zwischen 2 und 10 cm folgen sich mit Verstärkung des Stromes — für *positive* Entladung (kleine Anode, plattenförmige Kathode): lichtloses Elektricitätsfliessen, Glimmen, Büschelentladung, Büschellichtbogen, Flammenbogen — und ähnlich für *negative* Entladung (kleine Kathode, Plattenanode). Ist die Elektrodencapacität<sup>2)</sup> beiderseits des Schlagraumes nicht verschwindend klein, so tritt bei allen Uebergängen zweier Entladungsformen ineinander ein zeitlich *discontinuirliches* Elektricitätsfliessen (eine Reihe einzelner Büschel etc. eventuell ein Funkenstrom) auf.

Die „Charakteristik“ — d. h. die Spannungsdifferenz der Elektroden als Funktion der Stromstärke — hat nach meinen früheren Messungen für positive Entladung den in Fig. 1 a, für negative Entladung den in Fig. 1 b angedeuteten Verlauf.

1) M. Toepler, Ann. d. Phys. 2. p. 560. 1900.

2) Unter „Elektrodencapacität“ habe ich die elektrostatische Capacität derjenigen Leiterteile des Stromkreises verstanden, welche mit der Einströmungsstelle der Elektricität in den Schlagraum in lückenloser *gutleitender* Verbindung stehen.

Das in den Figuren in den allgemeinen Grundzügen gebene Bild der Charakteristik gilt jedoch zunächst nur für den früher eingehend untersuchten Fall der Gegenüberstellung einer sehr stumpfen *Spitze* und einer Platte und für Schlagweiten von etwa 2—10 cm; die Elektrodencapacität ist hierbei als klein angenommen. Eine Vergrösserung der *Elektroden-capacität* verbreitert im wesentlichen nur das Gebiet der discon-

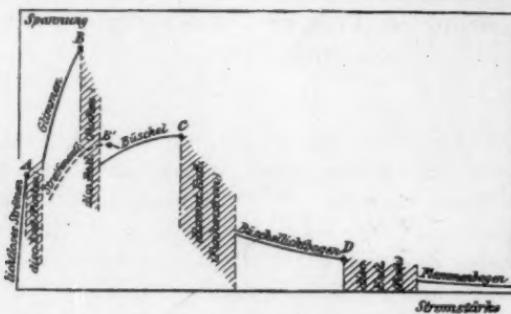


Fig. 1 a.

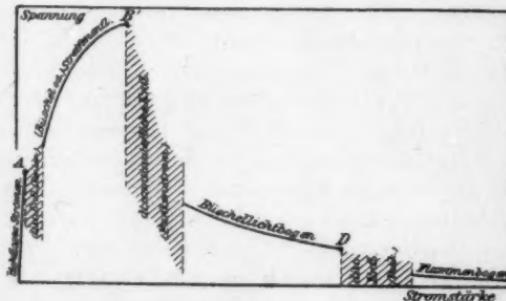


Fig. 1 b.

tinuirlichen Entladung und zwar je fast ausschliesslich nach der Seite grösserer Stromstärken hin. Dagegen sind Aenderungen der *Schlagweite* und vor allem der *Grösse* der der Platte gegenüber gestellten *Elektrode* von wesentlichem Einflusse auf den Verlauf der Charakteristik.

In vorliegender Arbeit habe ich versucht, die Abhängigkeit der *Grenzspannungen* (*Grenzpotentialdifferenzen*) der einzelnen

Entladungsformen, also derjenigen Spannungswerte, welche in Fig. 1a und 1b mit *A*, *B*, *C*, *D* bezeichnet sind, von Schlagweite und Elektrodengrösse festzustellen, soweit dies bei Anwendung des constanten, willkürlich variablen Stromes einer 60plattigen Influenzmaschine möglich war.<sup>1)</sup>

Besonderes Gewicht habe ich ferner darauf gelegt, die Grenzspannungen auch für den Fall zu bestimmen, dass der Strom den Elektroden nicht möglichst constant, sondern discontinuirlich zugeführt wurde.<sup>2)</sup> Hierbei tritt, wie auch schon früher bemerkt<sup>3)</sup>, an Stelle der positiven Glimm- und der negativen Büschelentladung *Streifenentladung* auf. In Fig. 1a nimmt dann die Charakteristik den gestrichelt angegebenen Verlauf, an Stelle der Grenzspannung *B* des Glimmens tritt die Grenzspannungsdifferenz *B'* der Streifenentladung.

Die Kenntnis der Grenzspannungsdifferenzen ist auch insofern von besonderem Interesse, als jede derselben unter Umständen zugleich die Bedeutung einer *Funkenpotentialdifferenz* annehmen kann; die Feststellung der Grenzspannungen lässt also, wie weiterhin nachgewiesen wird, auch Klarheit gewinnen über manche bisher nicht erklärte Eigentümlichkeiten im Verhalten der Funkenpotentialdifferenzen.

1) Mehrfach untersucht ist von allen diesen Werten bisher nur die „Grenzspannungsdifferenz der lichtlosen Entladung“ oder die „Anfangspotentialdifferenz“, auch „Entladungspotentialdifferenz“ genannt (*A* in Fig. 1a und 1b), d. h. derjenigen Spannung, bei welcher zuerst ein mit Lichtenentwicklung verbundenes Ausströmen von Elektricität aus der (kleineren) Elektrode stattfindet; jedoch ist auch hier unsere Kenntnis noch recht lückenhaft, insbesondere fehlen Angaben über den oben behandelten Fall der Gegenüberstellung einer ausgedehnten Platte und einer kleinen Kugelelektrode.

2) Hierzu war in die Zuleitung zur kleineren Elektrode eine sehr kleine (nur ca. 0,05 cm lange) Funkenstrecke eingeschaltet. Versteht man, wie ich dies auch in früheren Arbeiten gethan, unter einer *nahe* continuirlichen Entladung eine solche, bei welcher trotz eventuell rhythmisch oder auch unregelmässig wechselnder Strömungssintensität doch wenigstens die Entladungsform dauernd erhalten bleibt, so kann man auch bei Vorschaltung des kleinen Funkens von nahe continuirlicher Entladung im Hauptschlagraume, und auch bei Offenlassen eines Spielraumes von etwa ± 1500 Volt von *bestimmten Grenzspannungsdifferenzen* sprechen.

3) Vgl. I. c. p. 596.

## I.

*Versuchsanordnung:* Die in Fig. 2 schematisch dargestellte<sup>1)</sup> Versuchsanordnung ähnelt einer schon früher benutzten.<sup>2)</sup> Es bedeutet *M* eine 60plattige Influenzmaschine, *f* die Haupt-schlagweite mit der Kugelelektrode *k*<sup>3)</sup> und der Platten-elektrode *g* (Glasplatte, deren Stanniolbelag eine Kreisfläche von 60 cm Durchmesser bedeckte); ferner bedeutet  $\varphi$  eine leicht regulirbare Vorschaltfunkentstrecke (0,05 cm lang, zwischen Messingkugeln von 2,5 cm Durchmesser) und *B* einen Blendschirm.

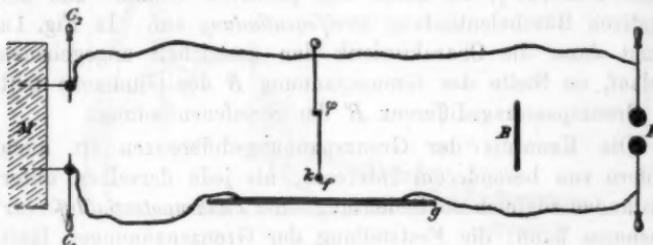


Fig. 2.

Die Bestimmung der Grenzspannungsdifferenzen in *f* erfolgte dadurch, dass für eine zu *f* nebengeschaltete Funkenstrecke *F* (zwischen zwei Messingkugeln von je 6 cm Durchmesser) jeweils derjenige kleinste Kugelabstand festgestellt wurde, bei dessen Verminderung die Entladung in den Raum *F* überging. In den Tabellen sind außer den so gemessenen Längen *F* auch die zugehörigen Spannungsdifferenzen in Volt beigefügt.<sup>4)</sup>

#### Positive Anfangspotentialdifferenzen (*A* in Fig. 1a).

Bei Bestimmung der in Tab. I angegebenen Werte war der Funke  $\varphi$  (gleich 0,05 cm) eingeschaltet. Hierdurch er-

1) Die Entfernung zwischen *F* und *f* sowie zwischen *f* und *M* ist in der Figur zu klein dargestellt; sie betrug je etwas über 2 m.

2) Vgl. l. c. p. 595. Fig. 8.

3) Die Zuleitung zu *k* wurde gebildet durch einen Messingstab, welcher zunächst 0,2 cm Durchmesser besass und sich dann 5 cm von *k* entfernt bis auf 0,5 cm Durchmesser verdickte.

4) Das Nähere bez. der hierbei zu Grunde gelegten Werte vgl. l. c. p. 618.

scheinen zwar alle Angaben etwas zu hoch<sup>1)</sup>; es liess sich aber bei Vorschalten von  $\varphi$  das Auftreten der ersten Spur leuchtender Entladung (Büschen etc.) leichter beobachten als bei constanter Stromzufuhr.

Tabelle I.  
Positive Anfangspotentialdifferenzen.

Hauptschlagweite $f$ in cm	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Anodendurchm. $d = 0,5$ cm {	$F$ in cm 0,60	0,70	—	—	—	< 1,03
	in Volt 20400	23500	—	—	—	< 88500
,, $d = 1,0$ cm {	$F$ in cm 0,85	1,00	1,15	—	—	< 1,45
	in Volt 28100	32600	36900	—	—	< 45100
,, $d = 1,5$ cm {	$F$ in cm 1,07	1,28	1,48	—	—	< 1,98
	in Volt 34700	40500	45900	—	—	< 58400
,, $d = 2,0$ cm {	$F$ in cm 1,28	1,57	1,78	1,90	—	< 2,88
	in Volt 40500	48300	52300	56500	—	< 66400
,, $d = 3,0$ cm {	$F$ in cm 1,56	1,95	2,25	2,58	2,82	< 8,15
	in Volt 48000	57700	64600	71800	76700	< 88100
,, $d = 4,0$ cm {	$F$ in cm 1,72	2,40	2,84	—	—	—
	in Volt 52100	67900	77100	—	—	—

Die Höhe der Werte der *letzten* Verticalcolumnne zeigt, dass hier die Einwirkung der seitlichen Zuleitungen auf die Potentialverteilung im Hauptschlagraume  $f$  schon merklich wird.

Grenzspannungsdifferenz der positiven Glimmentladung  
(B in Fig. 1a).

An blanken Metallkugeln von mehr als 1,5 cm Durchmesser konnte ich auch bei möglichst constanter Stromzufuhr

1) Einige orientirende Messungen ergaben, dass der Unterschied der Spannungswerte mit oder ohne Vorschaltfunkens gemessen im Mittel etwa 1500 Volt betrug.

Da bei den Messungen der vorliegenden Arbeit nicht bezweckt war, möglichst genaue Werte zu erhalten, als vielmehr einen Ueberblick zu gewinnen über die relative Grösse der einzelnen Grenzpotentiale zu einander und an verschiedenen grossen Elektroden, so konnte der genannte Einfluss des Vorschaltfunkens als auch derjenige des Barometerstandes auf die Grenzspannungswerte als unwesentlich angesehen werden.

doch keine Glimmentladung erhalten; schon an Elektroden von 1,5 cm Durchmesser trat dieselbe nur vorübergehend auf.

Der Vollständigkeit halber seien hier für kleinere Elektroden einige aus früheren Messungsergebnissen graphisch interpolirte Werte angegeben.<sup>1)</sup>

Grenzpotentialdifferenzen (in Volt) der positiven Glimmentladung.

Hauptschlagweite $f$ in cm	2,5	5	7,5	10	15	25
Anode, stumpfe Spitze	28000	42000	53000	62000	74000	90000
„ Kugel, $d = 0,5$ cm	39000	62000	79000	93000	—	—
„ Kugel, $d = 1,0$ cm	43000	66000	83000	—	—	—

Grenzspannungsdifferenz der positiven Streifenentladung  
(B' in Fig. 1a).

Die Grenzspannungsdifferenz der positiven Streifenentladung<sup>2)</sup>, welch letztere bei Vorschaltung des Funkens  $\varphi$  an Stelle des positiven Glimmens zur Ausbildung kommt, ist wesentlich kleiner als die Grenzpotentialdifferenz des positiven Glimmens (vgl. hierzu l. c. Fig. 9, sowie Fig. 1a der vorliegenden Arbeit). Durch den Vorschaltfunkens wird also sozusagen die Höhe des Spannungsberges, welche bei Stromvermehrung vor Erzwingung positiver Büschelentladung zunächst zu überwinden ist, herabgedrückt. Wie gross oder besser wie klein im einzelnen Falle die Grenzpotentialdifferenz der positiven Streifenentladung ist, hängt sehr von der Art und Weise ab, wie die stossweise Elektricitätszufuhr zu den Elektroden erfolgt. Bei Vorschaltung eines Funkens  $\varphi$  von 0,05 cm Länge und je ganz langsamer Steigerung der mittleren Stromstärke ergab sich die in Rede stehende Grenzspannungsdifferenz meist um 2000—3000 Volt kleiner als die später (in Tab. III) angegebene Grenzspannungsdifferenz der positiven Büschelentladung (C in Fig. 1a).

1) Nur der Wert 90000 Volt bei 25—26 cm Schlagweite für die früher stets benutzte Spitze (Endkrümmung ca. 0,1 cm) entstammt einer neueren Messung.

2) Die „Streifenentladung“ wird aus zahllosen kurzen fadenförmigen Büscheln gebildet; vgl. l. c. p. 618.

Bei möglichst plötzlicher Spannungssteigerung dagegen (raschestem Auseinanderreissen der Maschinenconductoren  $C_1 C_2$  in Fig. 2) erhält man auch noch viel kleinere Spannungsdifferenzen, um ein momentan vorübergehendes Auftreten langer, den Schlagraum voll überbrückender Büschel und manchmal auch Funken zu veranlassen. Die kleinsten Werte der Grenzspannung der Streifenentladung, welche ich so beobachteten konnte, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

## Grenzspannungsdifferenzen der positiven Streifenentladung.

Hauptschlagweite $f$ in cm	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5
Anodendurchm. $d = 0,5$ cm {	$F$ in cm	0,60	1,05	1,40	1,95	2,4
	in Volt	20400	34000	49800	57700	67900
" $d = 1,0$ cm {	$F$ in cm	—	1,15	1,50	2,0	2,5
	in Volt	—	36900	46400	58900	70000
						82100

Die Grenzspannungsdifferenz der Streifenentladung ist unter sonst gleichen Versuchsbedingungen nur wenig abhängig vom Anodendurchmesser.

Grenzspannungsdifferenz der positiven Büschelentladung  
( $C$  in Fig. 1a).

Wiederholte Messungen ergaben recht übereinstimmend folgende Werte:

Tabelle III.

## Grenzspannungsdifferenzen der positiven Büschelentladung.

Hauptschlagweite $f$ in cm	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Anodendurchm. $d = 0,5$ cm {	$F$ in cm	0,69	0,98	1,55	1,90	2,36
	in Volt	23300	32000	47800	56500	67000
" $d = 1,0$ cm {	$F$ in cm	Keine Büschel-	1,50	1,89	2,40	2,95
	in Volt	entladung	46400	56200	67900	79200
" $d = 1,5$ cm {	$F$ in cm	Keine Büschel-	1,52	1,89	2,42	3,0
	in Volt	entladung	47000	56200	68400	80200
" $d = 2,0$ cm {	$F$ in cm	Keine	—	1,94	2,48	3,1
	in Volt	Büschelentladung	57500	69700	82100	
" $d = 3,0$ cm {	$F$ in cm	Keine Büschelentladung	—	—	8,28	
	in Volt					84600

Wie die Streifenentladung, so ist auch die positive Büschelentladung in der Regel nur bei Spannungsdifferenzen, welche grösser sind als die jeweilige Anfangspotentialdifferenz, dauernd existenzfähig.<sup>1)</sup>

*Die Grenzspannungsdifferenz der positiven Büschelentladung ist nahe die gleiche bei konstanter und stossweiser Elektrizitätszufuhr zu den Elektroden, auch ist sie innerhalb weiter Grenzen fast unabhängig von der Elektrodencapacität, wie sich leicht bei Zuschalten einer Leydener Flasche nachweisen lässt.*

Ganz auffallend ist ferner folgende aus Tab. III ersichtliche Thatsache: *Die Grenzspannungsdifferenz der positiven Büschelentladung ist, wenigstens in erster Annäherung, unabhängig von der Grösse der Anode, von welcher die Büschelentladung ausgeht.*

#### Negative Anfangspotentialdifferenzen ( $A$ in Fig. 1 b).

Auch hier war die Funkenstrecke ( $\varphi = 0,05$  cm) dem Hauptschlagraum vorgeschaltet; die kleine Elektrode diente jetzt natürlich als Kathode, die Platte als Anode.

Tabelle IV.  
Negative Anfangspotentialdifferenzen.

Hauptschlagweite $f$ in cm	1,75	2,5	3,75	5,0	6,75
Kathodendurchm. $d=0,5$ cm { $F$ in cm	0,56	0,64	0,67	0,71	—
in Volt	19100	21700	22700	24000	—
" $d=1,0$ cm { $F$ in cm	0,77	0,87	0,99	1,03	—
in Volt	25800	28700	32300	33500	—
" $d=1,5$ cm { $F$ in cm	0,97	1,05	1,19	1,32	—
in Volt	31700	34100	38000	41600	—
" $d=2,0$ cm { $F$ in cm	1,08	1,23	1,38	1,53	1,55
in Volt	35000	39100	48200	47200	47800
" $d=3,0$ cm { $F$ in cm	1,24	1,55	1,68	1,95	2,10
in Volt	39400	47800	51200	57700	61300
" $d=4,0$ cm { $F$ in cm	1,32	1,66	2,23	2,35	2,68
in Volt	41700	50600	64300	66800	74000

1) Erst Büschellichtbogen und bekanntlich noch leichter Flammenbogen sind dauernd existenzfähig bei Spannungsdifferenzen, welche kleiner sind als die Anfangspotentialdifferenz. Ist also der Wert von  $A$  grösser als  $B$  oder  $C$ , so erhält man Funkenstrom, bis bei hinreichender mittlerer Stromstärke Büschellichtbogen oder Flammenbogen auftritt.

Innerhalb der Grenzen der Beobachtungsunsicherheit sind die negativen Anfangspotentialdifferenzen, wie dies für andere Elektrodencombinationen schon bekannt ist, ebenso gross wie die positiven.

#### Grenzspannungsdifferenz der negativen Büschelentladung.

Ein *einziges* wohlentwickeltes negatives Büschel kommt zwar leicht an spitzen Elektroden zur Ausbildung; an Kugelelektronen tritt es selbst bei möglichst konstanter Stromzufuhr nur ausnahmsweise und vorübergehend auf. Die Grenzspannung liess sich daher nicht feststellen.

#### Grenzspannungsdifferenz der negativen Streifenentladung (B' in Fig. 1 b).

Auch die negative Streifenentladung ist nur bei Spannungs-differenzen existenzfähig, welche grösser sind als die jeweilige Anfangspotentialdifferenz.

Tabelle V.  
Grenzspannungsdifferenzen der negativen Streifenentladung.

Hauptschlagweite $f$ in cm	1,75	2,50	3,75	5,00	6,75
Kathodendurchm. $d = 0,5$ cm { $F$ in cm	0,97	1,31	2,19	3,0	—
in Volt	31700	41400	68400	80200	—
" $d = 1,0$ cm { $F$ in cm	0,85	1,28	2,08	2,75	—
in Volt	28200	39200	60900	75400	—
" $d = 1,5$ cm { $F$ in cm	Keine	1,18	1,82	2,65	—
in Volt	37700	54500	73800	—	—
" $d = 2,0$ cm { $F$ in cm	Keine	1,48	2,48	> 3,3	
in Volt	45900	69400	> 86000		
" $d = 3,0$ cm { $F$ in cm	Keine	2,09	3,07		
in Volt	61100	81500			
" $d = 4,0$ cm { $F$ in cm	Keine	Streifenentladung			
in Volt					

Im Beobachtungsbereiche wächst die Grenzspannungs-differenz nahezu proportional mit der Schlagweite. Auffallend ist es, dass diese Grenzspannung bei gleicher Schlagweite an

grossen Elektroden etwas *kleinere* Werte besitzt als an kleinen Elektroden.

Die Tabellenwerte sind mit Vorschaltfunken ( $\varphi = 0,05$  cm) beobachtet. An Kugelelektroden tritt, wie bereits erwähnt, schon bei ganz *constanter* Stromzufuhr zu den Elektroden ( $\varphi = 0$ ) fast stets Streifenentladung auf. Die Nebenschlagweiten für negative Streifenentladung bei constanter und diejenige bei stossweiser Stromzufuhr unterscheiden sich, wie orientirende Messungen ergaben, nur um einen der Länge des Vorschaltfunkens  $\varphi$  entsprechenden Betrag; die wahren Grenzspannungsdifferenzen sind also in beiden Fällen nahe die gleichen.

#### Grenzspannungsdifferenz des Büschellichtbogens ( $D$ in Fig. 1a u. 1b).

Die verfügbare Stromstärke genügte nicht, um die obere Grenze des Existenzbereiches des positiven oder auch des negativen Büschellichtbogens zu erreichen.

## II.

### Funkenpotentialdifferenzen.

Funken können sich, wie in Fig. 1a und 1b angegeben, (bei Vorhandensein hinreichender Elektrodencapacität) zunächst zu Beginn leuchtender Entladung überhaupt und weiterhin dann beim Uebergange irgend einer leuchtenden Entladungsform in die nächstfolgende bilden. Um Vieldeutigkeit zu vermeiden sei im Folgenden unter „*Funkenpotentialdifferenz*“ speciell diejenige Grenzspannung verstanden, bei welcher sich für Stromverstärkung vom Nullwerte aus *zum ersten Male* Funken bilden.<sup>1)</sup>

Nur für den Fall *inconstanter* Stromzufuhr zu den Elektroden möchte ich auf diese Funkenpotentiale im engeren Sinne noch etwas näher eingehen.

Für *positive* Entladung ist bei kleinen Schlagweiten die Funkenpotentialdifferenz identisch mit der Anfangspotentialdifferenz ( $A$  in Fig. 1a), für grössere Schlagweiten dagegen mit der Grenzspannung der Büschelentladung ( $C$  in Fig. 1a); — der Spannungssturz beim Uebergange von positiver Streifen- in Büschelentladung ( $B'$  in Fig. 1a) ist meist so klein, dass es

1) Vgl. hierzu l. c. p. 609 ff. Bemerkt sei, dass die Funkenpotentialdifferenz im genannten engeren Sinne zwar in den meisten, aber *keineswegs* in allen Fällen mit der für die gewählte Versuchsanordnung möglichen *grössten* Grenzspannung identisch ist.

hierbei nur selten zur Funkenbildung kommt. In Fig. 3a ist auf Grund der Tab. I und III der Verlauf der Anfangspotentialdifferenz für wachsende Schlagweite gestrichelt, derjenige der Büschelentladung strichpunktirt eingezeichnet; soweit die eine oder die andere zugleich *Funkenpotentialdifferenz* ist, habe ich die Zeichnung verstärkt. Die Ziffern an den einzelnen Curvenzügen geben den Durchmesser (in Centimetern) der jeweilig bei Bestimmung der Curvenwerte benutzten Kugelanode an (Kathode: Kreisplatte von 60 cm Durchmesser). Der Verlauf der Funkenpotentialdifferenz, als Function der Schlagweite aufgefasst, besitzt, wie die Figur zeigt, für jede Anodengrösse eine Knickung dort, wo die Funkenbildung übergeht von Anfangspotentialdifferenzen auf Grenzspannungen

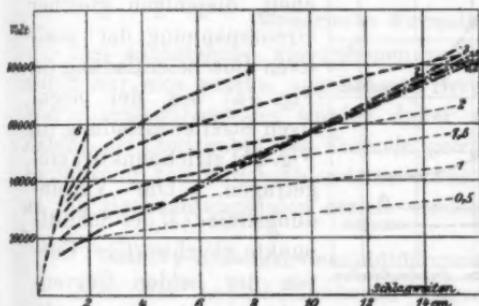


Fig. 3a.

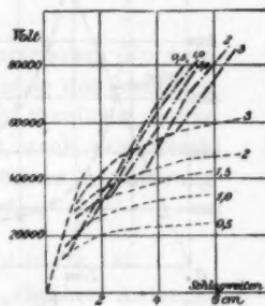


Fig. 3b.

der Büschelentladung. Die Knickstelle liegt je bei einer Schlagweite, welche etwa gleich dem fünffachen Anodendurchmesser ist.

Bei negativer Entladung (vgl. Fig. 3b und Tab. IV und V) geht die Bedeutung einer Funkenpotentialdifferenz mit zunehmender Schlagweite je von der Anfangspotentialdifferenz (gestrichelt) auf die Grenzspannung der Streifenentladung über (in Fig. 3b strichpunktirt). Auch hier besitzt für jede Kathode der Verlauf der Funkenpotentialdifferenz eine Knickungsstelle.

In Fig. 4a und 4b seien schliesslich noch die Beobachtungsergebnisse in einer weiteren für manche Zwecke besonders übersichtlichen Weise dargestellt. Man denke sich hierzu ein dreiaxisches Coordinatenystem, dessen Coordinaten Durchmesser der kleinen Elektrode, Schlagweiten und Spannungsdifferenzen sind. Erstere beiden mögen in die Papierebene gelegt sein und in ihr seien dann die Projektionen der Curven

gleicher Spannungsdifferenzen eingetragen (analog wie die Isohypsen in Karten mit den Coordinaten Länge und Breite, nur dass hier zu einer bestimmten Schlagweite und Elektrodengrösse mehrere Grenzspannungen gehören können, sodass speciell an eine geologische Karte zu denken wäre, in welcher die Grenzflächen verschiedener Formationen durch Isohypsen dargestellt sind). Die Curven gleicher Anfangspotentialdifferenzen sind gestrichelt, diejenigen gleicher Grenzspannung der positiven Büschelentladung (in Fig. 4 a) bez. der negativen Streifenentladung (in Fig. 4 b) strichpunktirt eingetragen. Die Verbindungsline  $OM$  der Schnittpunkte gleichwertiger Curven der beiden Curvensysteme ist für beide Figuren nahezu eine Gerade. Im Gebiete rechts von  $OM$  ist die Funkenpotentialdifferenz identisch mit der Anfangspotentialdifferenz, links in der Regel mit der eingezeichneten Grenzspannung von positiver Büschel- bez. negativer Streifenentladung; wie in Fig. 3 a und 3 b sind auch in Fig. 4 a und 4 b

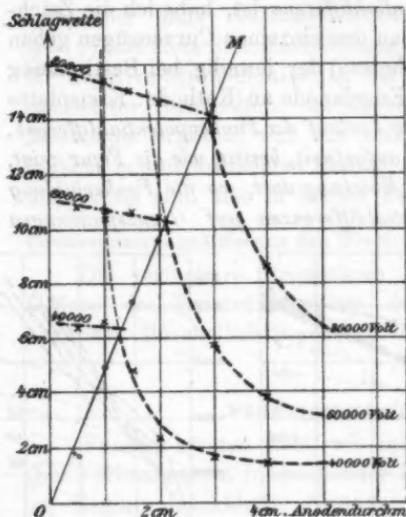


Fig. 4 a.

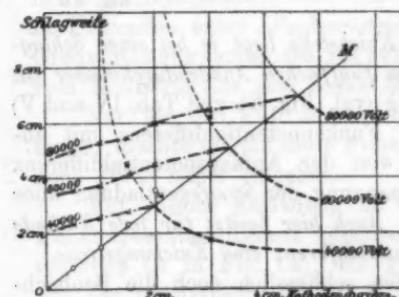


Fig. 4 b.

die Curvenstücke, soweit ihnen zugleich die Bedeutung gleicher Funkenpotentiale zukommt, verstärkt gezeichnet.

Die Curven gleicher Grenzspannung von positiver Büschel- oder negativer Streifenentladung sind angenähert gerade Linien.

Die Curven gleicher Anfangspotentialdifferenzen zeigen, wie man sich leicht an Fig. 4a überzeugt, eine andere bemerkenswerte Eigenschaft. Zieht man durch den Coordinatenursprung  $O$  gerade Linien verschiedener Richtung, sodass diese die eingezeichneten Curven gleicher Anfangspotentialdifferenzen schneiden, und bildet man für jede dieser Geraden die Verhältnisse der Strecken von  $O$  bis zu den einzelnen Curven, so erhält man für jede Gerade die *gleichen* Werte der Streckenverhältnisse. Kennt man also eine einzige der in Rede stehenden Curven, so genügt zur Construction irgend einer anderen die Kenntnis der Lage irgend *eines Punktes* der letzteren.

### III.

#### Empirische Formeln.

Die nachstehend angegebenen rein empirischen Formeln sollen nur eine rasche, angenäherte Berechnung der gesuchten Werte ermöglichen; es wurden daher auch thunlichst ganze Zahlen als Constanten der Formeln gewählt, auch wenn durch Einführung von Bruchzahlen eine etwas grössere Annäherung an die Beobachtungsdaten erzielt worden wäre.

##### Positive Anfangspotentialdifferenzen ( $A$ in Fig. 1a).

Jede der hyperbelähnlichen Curven gleicher Anfangspotentialdifferenzen in Fig. 4a und 4b nähert sich, wie man weiss, einerseits asymptotisch für unendlich grosse Schlagweite ( $f = \infty$ ) einem bestimmten kleinsten Grenzwerte von  $d$ , und andererseits asymptotisch auch für  $d = \infty$  einem Minimalwerte von  $f$ .

Im erstenen Grenzfalle (unendlich grosse Schlagweite) lassen sich die Anfangspotentialdifferenzen (gegenüber dem unendlich Fernen) ausdrücken durch die Formel

$$A_{f=\infty} = 300 \cdot d \left[ 96 + \frac{64}{\sqrt{d}} \right] \text{ Volt},$$

worin  $d$  den Elektrodendurchmesser bedeutet. Man erhält nämlich als Wert der *Klammergrösse*

für $d =$	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
beobachtet <sup>1)</sup>	182	160	140	—	—	ca. 125
berechnet	186,5	160,0	141,8	133,0	128,0	124,6

1) Vgl. A. Heydweiller, Wied. Ann. 48. p. 280. 1898.

Mit Hülfe der angegebenen Formel lässt sich für jede Curve gleicher Anfangspotentialdifferenzen der Wert von  $d$  für die zugehörige verticale Asymptote (sehr grosse Schlagweite) berechnen.

Nimmt man den am Ende des vorigen Abschnittes angeführten Satz von der Constanze der Streckenverhältnisse als für alle Schlagweiten und Anodengrössen gültig an, so folgt aus der angegebenen Abhängigkeit zwischen  $d$  und  $A_{f=\infty}$ , dass der Wert der Anfangspotentialdifferenzen allgemein gegeben ist durch die Gleichung

$$A = \varphi \left( \frac{f}{d} \right) \cdot d \cdot \left( 96 + \frac{64}{\sqrt{d}} \right),$$

wo  $\varphi$  eine Function *allein vom Verhältnisse  $f:d$* , d. h. Schlagweite dividirt durch Anodendurchmesser, bedeutet. Für diese Function auf Grund der aus den Tabellen leicht zu berechnenden Einzelwerte einen Formelausdruck zu suchen, dazu scheint mir das Beobachtungsmaterial noch nicht umfassend genug zu sein.

Längs der Geraden  $OM$  in Fig. 4a, d. h. für  $f:d = 4,8$ , ist, wie aus den Beobachtungen folgt,  $\varphi(f:d) = 206$ .

#### Grenzspannungsdifferenzen der positiven Glimmentladung (B in Fig. 1a).

Der Verlauf der Grenzspannung des Glimmens lässt sich in recht guter Uebereinstimmung mit den Beobachtungen durch folgende Formeln wiedergeben. Für die stumpfe Spitze:

$$B = 120000 \frac{f}{f+9} \text{ Volt},$$

für die Anode von 0,5 cm Durchmesser:

$$B = 180000 \frac{f}{f+9} \text{ Volt},$$

für die Anode von 1,0 cm Durchmesser:

$$B = 190000 \frac{f}{f+9} \text{ Volt.}$$

Die Gültigkeit dieser Formeln ist geprüft bis zu Spannungsdifferenzen von 90000 Volt.

Grenzspannungsdifferenzen der positiven Büschelentladung  
( $C$  in Fig. 1a).

Die Aehnlichkeit, welche zwischen der Bildung von Funken im Raume durch ein *räumliches* Büschel hindurch und der früher untersuchten<sup>1)</sup> Gleitfunkenbildung auf blanken Glasoberflächen besteht, deren Bahn je durch ein *ebenes* Büschel vorgebildet wird, legten es nahe, auch hier den gleichen Formeltypus zu Grunde zu legen, welcher die Gleitfunkenlänge innerhalb weiter Grenzen (bis 120 cm) berechnen liess.

Bedeutet  $C$  die Grenzspannungsdifferenz der positiven Büschelentladung (in Volt),  $f$  die Schlagweite (in Centimetern), so kann man in der That für *kleine* Anoden setzen:

$$C = 450000 \cdot \log \left( \frac{f}{30} + 1 \right) \text{ Volt.}$$

Man erhält dann z. B.:

Schlagweite $f$ in cm	Spannungsdifferenz $C$ in Volt	
	berechnet	beobachtet
5	30700	ca. 32000
10	56250	ca. 56000
15	79200	ca. 79000
18	91800	ca. 91000
30	135500	—
90	270900	—

Soweit die Messungen reichen, stimmen berechnete und beobachtete<sup>2)</sup> Werte hinreichend überein.

An grösseren Elektroden erscheint die Büschelbildung (und zwar speciell die Bildung der Büschelkrone) etwas erschwert, die Grenzspannung erhöht; es ist aber vorauszusehen, dass sich letztere für  $d = \infty$  einem oberen Grenzwerte nähern wird. Praktisch freilich hat diese Extrapolation keinen Wert, solange wir nicht im stande sind Büschelentladung bei wesent-

1) Vgl. M. Toepler, Wied. Ann. 66. p. 1061. 1898.

2) Vgl. meine früheren Angaben über die Grenzspannung an einer stumpfen Spitze.

lich kleineren Spannungsdifferenzen als die jeweilig gültige Anfangspotentialdifferenz zu erhalten. Es genügt daher, die beobachtbaren in Fig. 4a strichpunktirten Curvenstücke als gerade Linien aufzufassen, oder auch als Stücke von Curven, welche die Abscissenaxe zur Asymptote haben. Letzteres liefert die einfache Formel

$$C = 450000 \left( \log \frac{f}{30} + 1 \right) \left( 1 + \frac{d}{80} \right) \text{ Volt.}$$

Die Formel gilt für Schlagweiten  $f$  zwischen 2 und etwa 20 cm und für Anodendurchmesser  $d$  zwischen 0,1 und 3 cm.

#### Negative Anfangspotentialdifferenzen (A in Fig. 1 b).

Diese sind, wie bemerkt, innerhalb der Versuchsfehlergrenzen gleich den positiven.

#### Grenzspannungsdifferenz der negativen Streifenentladung (B' in Fig. 1 b).

In dem kleinen Bereiche (Schlagweiten bis zu 7 cm und Kathodendurchmesser zwischen 0,5 und 1,5 cm) genügt die einfache Gleichung:

$$B' = 17000 f (1 - 0,08 d) \text{ Volt.}$$

Es ist jedoch vorherzusehen, dass für grosse Schlagweiten die Spannung schliesslich langsamer zunehmen wird als proportional der Schlagweite.

Die mitgeteilten Messungsergebnisse geben einen immerhin schon recht umfassenden Ueberblick über die Abhängigkeit der Grenzpotentialdifferenzen von Schlagweite und Elektrodengrösse.

Für Entladung *positiven* Charakters ist nach allem eine wesentliche Aenderung des erhaltenen Bildes auch bei *sehr grossen* Schlagweiten nicht zu erwarten. Für *negative* Entladung lässt sich bei unserer infolge der hohen Grenzspannungen von Büschel- und Streifenentladung noch sehr mangelhaften Kenntnis Sicheres für grosse Schlagweiten noch nicht vorhersagen. Es erscheint hierzu nötig, zunächst wenigstens bis zur

Erzwingung und Beobachtung der sicher vorhandenen zur positiven Büschelentladung analogen negativen Entladungsform<sup>1)</sup> zu kommen; hierzu wäre es jedoch erforderlich, Maschinen anzuwenden, welche bei gleicher Stromleistung noch *wesentlich höhere* Spannungsdifferenzen liefern als die von mir benutzte Maschine.

Dresden, den 28. December 1901.

1) Unter besonderen Umständen konnte ich eine derartige Entladungsform beobachten; vgl. hierzu die Abbildung in Ann. d. Phys. 2. p. 576. Fig. 5. 1901; auch manche Elmsfeuer (vgl. z. B. Mitt. d. Naturw. V. Steiermark 1889. p. 424) sind wohl als solche Entladungsform aufzufassen.

(Eingegangen 29. December 1901.)

**2. Elektricitätszerstreuung  
durch Verdampfung von Flüssigkeiten;  
von Hans Beggerow.**

(Auszug aus der Freiburger Dissertation.)

---

Im Jahre 1886 veröffentlichte Hr. Exner<sup>1)</sup> seine Hypothese der atmosphärischen Elektricität. Ihr liegt die Annahme zu Grunde, dass das verdunstende Wasser der Erdoberfläche Elektricität aus der Erdeladung in die höheren Schichten der Atmosphäre überführt und dort zu Gewittererscheinungen Veranlassung giebt. Ein Versuch, der zur Stütze dieser Annahme herangezogen wurde, hat nur indirekte Beweiskraft. Es ist dies die Beobachtung von Mascart, dass die von einer elektrisierten Wasserschicht ausgehende Verdunstung stärker ist als die unter gewöhnlichen Umständen. Schon Hr. Schwalbe<sup>2)</sup> hob hervor, dass es übereilt ist, umgekehrt aus dieser Erscheinung auf eine elektrische Ladung der verdunstenden Wassermoleküle zu schliessen. Entscheidend können nur directe Versuche sein. Zur Zeit des Erscheinens der Exner'schen Abhandlung lagen solche vor in den von Hrn. Blake<sup>3)</sup> im Jahre 1883 ausgeführten Untersuchungen über diese Frage. Mit den besten Hülfsmitteln der modernen Messmethoden hatte Hr. Blake versucht, die elektrischen Ladungen der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten, wenn diese sich aus elektrisierten Flüssigkeitsschichten entwickelten, direct nachzuweisen. Er war dabei zu negativem Resultat gekommen.

Im Jahre 1896 beschrieb Hr. Schwalbe<sup>2)</sup> Versuche, die

---

1) F. Exner, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 93. 2. p. 222. 1886; 97. 2a. p. 277. 1888.

2) G. Schwalbe, Wied. Ann. 58. p. 50. 1896.

3) L. J. Blake, Wied. Ann. 19. p. 518. 1883; dort finden sich auch Literaturangaben über frühere Versuche.

auf andere Weise als die Blake'schen eine Entscheidung treffen sollten; das Resultat war aber dasselbe. Er beobachtete die Elektricitätszerstreuung einer auf ein bestimmtes Potential geladenen metallenen Schale, einmal wenn sie trocken und dann, wenn sie mit einer verdunstenden Flüssigkeit bedeckt war. Er fand, wie gesagt, keinen Unterschied.

Neuerdings kam nun Hr. Pellat<sup>1)</sup> bei Ausführung derselben Versuche zu anderem Resultat. Er stellte eine flache Messingschale von 14 cm Durchmesser auf Paraffinsäulen unter eine Glasglocke und verband sie mit einem Quadrantenelektrometer von kleiner Capacität. Dann wurde dieses System auf 116 Volt geladen und der Verlust an Spannung in 1<sup>h</sup> 25' oder 1<sup>h</sup> 45' beobachtet, entweder wenn die Schale trocken oder mit Wasser von Zimmertemperatur bedeckt war. Im ersten Falle ergab sich nun ein kleinerer Verlust als im zweiten. Wie die Tabelle auf p. 502 zeigt, ist allerdings der Unterschied nur klein. Darin sieht Hr. Pellat denn auch den Grund für die Misserfolge früherer Forscher. Nach ihm sollen sie dadurch bedingt sein, dass einmal die Beobachtungszeiten zu kurz gewählt wurden und dann, dass die Capacität der jeweilig benutzten Elektrometer gegenüber der des anderen Teiles der Anordnung, welcher der Messung unterworfen wurde, stets unverhältnismässig gross war und dadurch positive Resultate verdeckt wurden.

Es lässt sich nicht leugnen, dass diese Einwände auch den Blake'schen Versuchen gegenüber berechtigt sind.

## I.

Zum Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand wurde eine Wiederholung der Pellat'schen Versuche genommen. Und zwar bemühte ich mich, die Verhältnisse, wie sie Pellat in seiner Abhandlung mitteilt, möglichst getreu nachzuahmen. Als Messinstrument benützte ich ein Quadrantenelektrometer. Die Quadranten waren als in einer Horizontalen liegende Platten ausgebildet, die von Hart-

---

1) M. H. Pellat, Journ. de phys. (3) 8. p. 253. 1899.

gummisäulen getragen wurden. Ueber ihnen schwebte die in I-Form geschnittene Nadel.

Als Versuchsschale verwandte ich den flachgewölbten Deckel eines vernickelten Kochgeschirres. Sein Durchmesser betrug 175 mm. Als isolirender Träger für ihn diente eine Paraffinsäule, auf der er mittels seines Griffes befestigt war. Ihn gegen äussere elektrische Einflüsse zu schützen, umgab ihn eine innen mit Stanniol ausgeklebte, von oben mit einem Drahtnetz abgedeckte Papphülle. Die durch diese Anordnung erreichte gute Verbindung mit der Aussenluft verhinderte, dass die relative Feuchtigkeit im Innern zu hohe Werte annahm, und so die Verdampfungsgeschwindigkeit und die Güte der Isolirung herabgemindert wurden.

Die Messung der Spannung wurde mit Doppelschaltung des Elektrometers ausgeführt. Das Verhältnis der Capacitäten war:

$$\frac{\text{Cap. d. Schale}}{\text{Cap. d. Elektrom.}} = 1,4.$$

Die Verhältnisse in meiner Versuchsanordnung waren, wie gesagt, denen der Pellat'schen möglichst getreu nachgebildet, und darf ich daraus wohl schliessen, dass auch das Capacitätsverhältnis bei ihm ein ähnliches gewesen ist. Eine zahlenmässige Angabe macht Hr. Pellat darüber nicht.

Ausgehend von den elektrischen Zuständen der Erde bez. Dichte und Vorzeichen der Ladung, wählte Pellat eine negative Spannung von 116 Volt. Die dadurch erzeugte Dichte ist das 8 bis 10fache von der der Erde. Ich benutzte eine Spannung von — 108 Volt für alle Versuche.

Die Dauer eines Versuches war 1<sup>h</sup> 30'. Der Spannungsverlust während dieses Zeitraumes betrug dann rund 50 Proc. der Anfangsspannung.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre, in der Schutzhülle gemessen, schwankte zwischen 50—75 Proc.

Es wurden Messungen angestellt an Wasser, Alkohol (99 proc.) und Aether; die beiden ersten erhielten eine Anfangstemperatur von 35°.

Das Resultat dieser Versuche war ein negatives. In keinem Falle zeigte sich die erwartete Erscheinung derartig, wie sie Hr. Pellat bei seinen Messungen so deutlich erhalten

hat. Man konnte im Gegenteil aus den erhaltenen Werten schliessen, dass ein Einfluss der Verdampfung auf die Elektricitätszerstreuung nicht vorhanden sei.

Andererseits kann als Ergebnis dieser in dem bezeichneten Sinne vergeblichen Bemühungen die Erkenntnis angesehen werden, dass die sorgfältige Aufrechterhaltung gleichmässiger äusserer Umstände die notwendige Grundlage für die ganze Untersuchung ist. In allen folgenden Versuchen wurde sie deshalb auch in den Vordergrund gerückt.

## II.

Die Leitsätze für alle folgenden Untersuchungen waren diese:

1. Entsprechend den Ausführungen am Schlusse des vorigen Abschnittes ist ein solcher Zustand des Versuchsraumes herzustellen, welcher während einer Versuchsreihe, wenn möglich während einer noch längeren Periode constant bleibt,
2. sind Controlmessungen einzuführen, die in jedem Augenblick ein Urteil über diesen Zustand gestatten.
3. Den von Hrn. Pellat gestellten Versuchsbedingungen ist im weitgehendsten Maasse nachzukommen: ein möglichst grosses Verhältnis  $\frac{\text{Cap. d. Schale}}{\text{Cap. d. Elektrom.}}$  und eine möglichst lange Dauer des Versuches.

Die Untersuchung wurde fortan geführt in einem Zimmer, das den Forderungen unter 1. in der vorzüglichsten Weise genügte. Es war geräumig, sodass Verdunstung von kleinen Wassermengen und Ausatmungsfeuchtigkeit den Feuchtigkeitsgehalt der Luft nicht merklich veränderten. Letzterer war infolge der günstigen Temperaturverhältnisse — zwischen 20° und 30° — sehr gering. Als Größtwert wurde einmal gemessen 40 Proc., als Mindestwert 10 Proc. und im Mittel 25 Proc. relative Feuchtigkeit. Die Gleichmässigkeit des Feuchtigkeitsgehaltes war sehr gut und wurde erreicht durch dauerndes Geschlossenhalten der Fenster während der Versuchszeit. Flammen wurden vermieden. Wie wichtig derartige Maassregeln waren, lehrten Versuche, welche ich bei offenem und geschlossenem Fenster, sowie mit weit entfernt brennenden Flammen anstellte. Es traten Erscheinungen ein, wie sie nach

den Beobachtungen der Herren Elster und Geitel<sup>1)</sup> zu erwarten waren.

Das Princip, mit welchem dem zweiten Leitsatz Genüge geschah, war das folgende: Zwei genau gleichartige Versuchssysteme wurden so aufgebaut, dass sie von vielleicht eintretenden Änderungen der äusseren Umstände in ganz gleicher Weise beeinflusst werden mussten. Ihr beiderseitiges Verhalten wurde durch gleichzeitige Versuche geprüft, während sie wechselnden Bedingungen unterworfen wurden. Sämtliche früheren Beobachter haben nun zur Entscheidung der Frage Werte benutzt, welche aus *hintereinander* angestellten Versuchen gewonnen wurden. Dabei war es nicht möglich zu prüfen, welcher Wechsel in den äusseren Einflüssen vielleicht eingetreten war. Die soeben beschriebene Versuchsanordnung ermöglicht es nun, diese Forderung zu erfüllen, indem sie gestattet, die *Veränderungen* aufeinanderfolgender Werte für jeden Teller miteinander zu vergleichen. Die Vergleichung aufeinanderfolgender Werte *selbst* ist erst in zweiter Linie von Bedeutung.

Um dem dritten Leitsatz gerecht zu werden, war es nötig, einmal die Schale nach Möglichkeit gross zu wählen und dann ein Elektrometer mit möglichst kleiner Capacität zur Messung zu benutzen.

Als Verdampfungsschale diente ein gut vernickelter Servitteller von 300 mm Durchmesser.

Von der Verwendung eines Quadrantenelektrometers wurde abgesehen, da mich ein solches an Kleinheit der Capacität nicht befriedigte. Infolge dessen konstruierte ich ein Instrument nach dem Hankel'schen Typus in folgender Ausführung, die nach einigen Versuchen für die vorliegenden Zwecke als beste erkannt wurde. (Fig. 1.)

Die Elektroden bestanden aus Messingkugeln von 5 mm Durchmesser, die von möglichst dünnen Messingdrähten getragen wurden. Sie besaßen gerade so viel Steifigkeit, um ein sicheres Arbeiten zu ermöglichen. Das bewegliche Element des Instrumentes war ein Wollastondraht, dessen Länge für die vorliegenden Zwecke zu 40 mm bemessen wurde; sein

---

1) J. Elster u. H. Geitel, Ann. d. Phys. 2. p. 425. 1900.

Durchmesser betrug 0,025 mm. Er wurde an einer Zuleitung angelötet und dann abgeätzt. Dies geschah so, dass ein kurzes Stück des umgebenden Silbers stehen blieb, was den Vorteil gewährte, durch Biegung desselben den Draht gut in die Symmetrieebene der Elektroden einstellen zu können. Je gerader er gestreckt ist, desto besser ist er für die Messung zu verwenden. Es lässt sich dies bei einiger Uebung durch vorsichtiges Erwärmen und gleichzeitiges sanftes Spannen vor

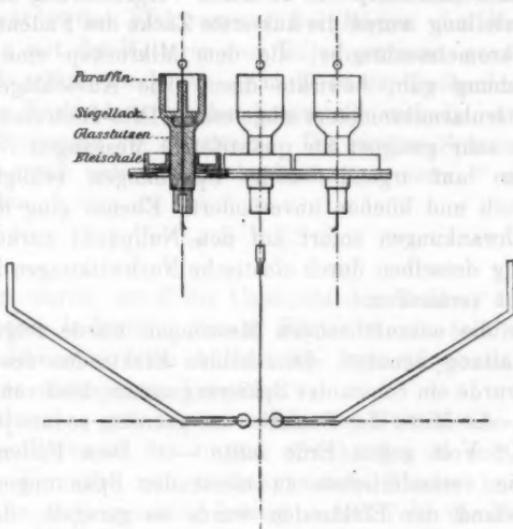


Fig. 1.

dem Aetzen leicht erreichen. Der Draht reicht soweit in den Raum zwischen den beiden Elektroden herab, dass er sie bei seinen Ausschlägen nicht berühren kann.

Elektroden und Fadenträger wurden von oben durch Paraffinisatoren gehalten, die verschiebbar waren, um eine genaue Einstellung zu ermöglichen. Die Isatoren waren derart construiert, dass bei möglichst kurzen Zuleitungen zu den Elektroden und dem Faden innen und aussen ein möglichst grosser Oberflächenweg zur Herabminderung der Oberflächenleitung erzielt wurde. Aussen umgab jeden Isator

noch eine ringförmige Schale aus Blei, teils um die Stellung der Elektroden besser zu sichern, teils zwecks Aufnahme von Schwefelsäure als Trockenmittel. In diesem Falle wird über den Isolator noch eine kleine Glasglocke gestülpt, durch deren obere enge Öffnung die Elektrode frei hindurchgeht.

Geschlossen war das Instrument durch eine Glasperle, die ein mit Deckglas versehenes Loch hatte.

Der Faden wurde durch ein nach allen Coordinaten verschiebbares Mikroskop von 22 facher Vergrößerung beobachtet. Zur Einstellung wurde die äusserste Zacke des Fadens benutzt; eine Mikrometerschraube, die dem Mikroskop eine seitliche Verschiebung gab, bewirkte dies. Die Ausschläge wurden mittels Ocularmikrometers abgelesen. Dies Instrument erwies sich als sehr geeignet für quantitative Messungen. Die Einstellungen auf irgend welche Spannungen erfolgten stets aperiodisch und blieben unverändert. Ebenso ging der Faden ohne Schwankungen sofort auf den Nullpunkt zurück. Eine Verlegung desselben durch elastische Nachwirkungen im Faden war nicht vorhanden.

Für die auszuführenden Messungen wurde folgende Art der Schaltung benutzt. Den beiden Elektroden des Elektrometers wurde ein konstanter Spannungsunterschied von 216 Volt erteilt — die Mitte der Batterie war geerdet, sodass jede Elektrode 108 Volt gegen Erde hatte —. Dem Faden wurden dann die veränderlichen zu messenden Spannungen erteilt. Der Abstand der Elektroden wurde so geregelt, dass einer Ladung des Fadens auf 108 Volt ungefähr 100 Sct. entsprachen; die Mittelpunkte der Kugelelektronen waren bei dieser Empfindlichkeit 6 mm voneinander entfernt.

Bei der angewandten Art der Schaltung waren die Ausschläge den Spannungen annähernd proportional. Wie weit diese Proportionalität ging, zeigt folgende Aichungstabelle:

Volt	21,6	43,2	64,8	86,4	108
Sct.	21,0	43,1	64,3	84,0	100,4

Das Instrument gab unter den angegebenen Verhältnissen noch 0,1 Volt genau.

Die Verwendung des beschriebenen Tellers und des Instrumentes bewirkte, dass  $\frac{\text{Cap. d. Tellers}}{\text{Cap. d. Elektr.}} = 2,86 \text{ bis } 4$  war,

je nach der Lage der den Teller umgebenden geerdeten Hüllen.

Bei den Versuchen des vorigen Abschnittes war das Elektrometer während der ganzen Versuchsdauer in Verbindung mit der Schale. Es wurde also streng genommen stets der Verlust beobachtet, den Schale und Elektrometer *zusammen* erleiden. Die günstige Grösse des Verhältnisses der Capacitäten hier erlaubt es nun, die dadurch hervorgerufene mögliche Trübung der Versuche ganz auszuschalten. Zu dem Zwecke wurde das Elektrometer bei Beginn des Versuches gleichzeitig mit der Batterie vom Teller getrennt, geerdet und dieser sich selbst überlassen. Am Ende der Beobachtungszeit wurde die Verbindung wieder hergestellt und die noch vorhandene Spannung  $V'$  abgelesen. Die wahre Spannung des Tellers  $V$  ergab sich aus der beobachteten, wenn  $V'$  mit dem Coefficienten

$$m = \frac{C + c}{C}$$

multiplicirt wurde, wo  $C$  die Capacität des Tellers,  $c$  die des Elektrometers bedeutet. Dieser Factor wurde bestimmt bei jeder Aenderung an dem Aufbau des Apparatsystems, in der Regel sogar nach jedem Versuche.

Mit diesen so gewonnenen verfeinerten Hülfsmitteln knüpfte ich an die Versuche des vorigen Abschnittes an und wiederholte die Versuche mit verdampfendem Wasser und *einem* Teller. Die Anfangsladung betrug — 108 Volt, die Versuchsdauer 60'. Als Schutzhülle diente ein innen mit Stanniol ausgeklebter, geerdeter Pappkasten.

Es wurde stets so verfahren, dass der Teller zweimal hintereinander trocken beobachtet wurde und darauf feucht, da ein Trocknen des Tellers ohne Störung des Aufbaues nicht möglich war. Die beiden Versuche mit trockenem Teller zu Anfang einer Gruppe geben immerhin eine gewisse Sicherheit bez. der Constanze des Zustandes im Innern des Kastens.

Es schien, als ob der Verlust thatsächlich in Ueber-einstimmung mit den Beobachtungen Pellat's durch die Verdampfung beschleunigt würde. Die erhaltenen Werte stimmen sogar mit den von Hrn. Pellat gefundenen in der Grössenordnung recht gut überein:

## Versuch von Pellat.

## Versuch des Verfassers.

Anfangsspannung = -116 Volt		Anfangsspannung = -108 Volt	
Versuchsdauer	Differenz in % d. Verl. tr.	Versuchsdauer	Differenz in % d. Verl. tr.
1 <sup>h</sup> 39 <sup>m</sup> 30 <sup>s</sup>	9,8	60'	14
1 44 30	18	60	8,1
1 45 —	11	60	15
		60	15
		60	16
		60	26

Indessen darf man nicht übersehen, dass die Luft im Kasten bei feuchtem Teller immer feuchter als bei trockenem Teller war, trotz reichlich verwendeter Schwefelsäure. Dies konnte die Veranlassung zu einem grösseren Verlust sein, sei es durch Vergrösserung der Stützenverluste oder durch irgend eine andere Ursache. Ein dahingehender Versuch bestätigte die Vermutung.

Deshalb wurde jetzt dieselbe Untersuchung entsprechend den auf p. 497 f. entwickelten Grundsätzen mit zwei Tellern ausgeführt. Der eine Teller wurde auf 11 cm lange Paraffinsäulen gesetzt und für den zweiten ein Gestell aus Siegellack gebaut, sodass er über dem ersten stand. Um gegenseitige elektrische Beeinflussung der beiden Teller unmöglich zu machen, wurde zwischen ihnen ein geerdetes, engmaschiges Netz angebracht. Für eine möglichst gleichmässige räumliche Anordnung gegenüber den geerdeten Hüllen wurde gesorgt. Dadurch wurden die Capacitäten der Teller fast gleich.

Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, dass beide Teller gleich lange sich selbst überlassen blieben, die Ablesungen für den einen Teller am Anfang und am Ende des Versuches 5' nach denen für den ersten vorgenommen wurden.

Desgleichen wurde bei allen Messungen dieses Abschnittes verfahren. Das Resultat war auch hier, dass vermehrter Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre den Verlust ansehnlich vergrössert.

Bemerkenswert bei diesen und den folgenden Versuchen ist der nahezu gleiche Verlust für beide Teller. Da ein Ladungsausgleich zwischen beiden nicht die Ursache davon

ist, so folgt daraus, dass die Zerstreuung bei gleichen äusseren Umständen nur abhängig ist von der geometrischen Gestalt des Zerstreuungskörpers.

Sobald in dem Schutzkasten Wasser verdampfte, herrschte in ihm ein Feuchtigkeitsgehalt von 68—82 Proc., der auch durch sehr reichliche Verwendung von Trockenmitteln nicht herabzudrücken war. Dieser Feuchtigkeitsgehalt trübte die Versuche, wie sich auf den vorstehenden Seiten ergab. Ausserdem war auch die Verdampfung des Wassers auf dem Teller nicht so intensiv, wie es wünschenswert erschien.

Deshalb wurde versucht, eine Hülle zu benutzen, die eine Communication mit der trockenen Aussenluft zuliesse, ohne die Elektricitätszerstreuung erheblich zu vergrössern. Ohne Schutz war die Zerstreuung sehr gross; ging aber erheblich herab, wenn der Teller durch ein geerdetes Drahtnetz in gewissem Abstande von oben und unten geschützt war. Ein seitliches Netz drückte den Verlust noch weiter herab.<sup>1)</sup>

Teller trocken.

Anfangsladung = — 108 Volt. Beob.-Z. = 30'.

	Verl. v. T. I	Verl. v. T. II
Teller im Kasten	9,5	11,5
„ ganz frei	81,5	—
„ mit oberem Netz	32,5	30,5
„ „ „ engeren Netz	17,5	17,0
„ „ „ und seitl. „	10,0	10,0

Diese Werte zeigen deutlich, wie wichtig es ist, bei allen Versuchen, welche den Charakter der vorliegenden tragen, auf die Art der Schutzhülle Rücksicht zu nehmen.

Bei den nun folgenden Versuchen wurden die Teller also in einer geerdeten Netzhülle untersucht. Hieraus ergab sich weiter, dass dem auf p. 497 unter 1. aufgestellten Leitsatz im vollsten Maasse Genüge geleistet werden musste. Jede lebhafte Luftbewegung im Zimmer wurde vermieden, desgleichen

1) Auf den Gedanken, die hier beschriebene Schutzhülle zu benutzen, brachte mich die Untersuchung der Herren J. Elster u. H. Geitel, Ann. d. Phys. 2. 425. 1900.

die Fenster nie geöffnet. Die relative Feuchtigkeit unter dem Netz war dieselbe wie im Zimmer.

Dieselben Erwägungen, wie die auf p. 501 angegebenen, bestimmten die Reihenfolge der Versuche.

Aus der Reihe der erhaltenen Werte seien folgende mitgeteilt, die bei vollständigem Netz und 60' Beobachtungszeit gefunden wurden:

Anfangsladung = -108 Volt. Versuchsdauer = 60'.

Versuch	Teller I		Teller II		Zimmer-temp.	rel. F. %
	Verlust	Diff. d. V.	Verlust	Diff. d. V.		
1. { T. tr. T. I fe. T. I u. II fe.	20,5	+1,0	20,5	+1,0	24°	31
	21,5	+1,0	21,5	±0,0		
	21,5		20,5			
2. { T. I u. II tr. T. I fe.	21,5	+0,5	20,5	+1,0	24	31
	22,0		21,5			
3. { T. I u. II tr. T. I fe.	28,5	±0,0	28,0	+0,5	25	30
	28,5		28,5			
4. { T. I u. II tr. T. I fe. T. I u. II fe.	28,0	-1,0	23,5	-1,5	26	30
	27,0	-2,0	22,0	-3,0		
	26,0		20,5			
5. { T. I u. II tr. T. I fe. T. I u. II fe.	20,0	-2,0	18,0	-1,0	26	29
	18,0	-1,0	17,0	-0,5		
	19,0		17,5			

Die erste Column in dieser Tabelle giebt Aufschluss über den Zustand der Teller bei dem Versuch. In der zweiten und vierten Column sind die Verluste an Spannung in Volt eingetragen, welche die Teller in der Beobachtungszeit erlitten haben; während die dritte und fünfte Column die Unterschiede angeben, die jeder Wert einer Gruppe gegen den ersten derselben hat.

Der Vergleich der in senkrechter Reihe untereinander stehenden Werte einer Gruppe lehrt, wie die Verluste verschieden sein können, trotz sorgfältiger Aufrechterhaltung konstanter äusserer Umstände, und dass dieser Vergleich nicht als Beweis für einen grösseren oder kleineren Verlust, ent-

sprechend einem mit Flüssigkeit bedeckten oder trockenen Teller dienen kann. Laut der Erwagung auf p. 498 sind vielmehr die entsprechenden Werte der dritten und fünften Columnne miteinander zu vergleichen.

Geschieht dies, so ist daraus ein Einfluss der Verdampfung auf die Elektricitätszerstreuung nicht abzuleiten; während doch die Bedingungen dafür sehr günstig waren: lange Versuchsdauer, geringe relative Feuchtigkeit, beträchtliche Zimmertemperatur und dadurch bedingte reichliche Verdampfung.

Mit positiver Ladung und sonst gleichen Umständen war das Ergebnis das gleiche. Auch wenn die Elektricitätszerstreuung in *bewegter* Luft, unter dem Einfluss eines saugenden Ventilators, der ausserhalb des Schutznetzes aufgestellt war, untersucht wurde, blieb das Resultat negativ. Ferner wurden Versuche angestellt mit einer *Kochsalzlösung* (10 proc.), *Alkohol* (95 proc.) und *Aether*. Keiner derselben sprach für einen Einfluss der Verdampfung auf die Elektricitätszerstreuung.

### III.

Die andere noch mögliche Versuchsanordnung zur Beantwortung der Frage nach einem Einfluss der Verdampfung auf die Elektricitätszerstreuung ist die von Blake benutzte: die durch den von einer elektrisierten Flüssigkeitsschicht aufsteigenden Dampf möglicherweise überführten Elektricitätsmengen mit diesem aufzufangen und so direct nachzuweisen.

Gegen Blake's Untersuchung kann eingewendet werden, dass seine Versuchsanordnung der Kleinheit der zu erwartenden Erscheinung nicht genügend Rechnung trägt. Insbesondere ist die Dauer eines Versuches und die aufgefangene Menge des Dampfes entschieden zu klein.

Meine Anordnung des Versuches war die folgende:

Ein Metallteller von nicht zu kleinen Abmessungen wurde auf constantem Potential gehalten. Ueber ihm war ein anderer Teller (Sammler) isolirt aufgehängt, der befähigt war, eine Kältemischung aufzunehmen. Mit ihm war ein empfindliches Elektrometer verbunden, das seine Ladung anzeigte. Eine Ladung durch Ueberstrahlen musste nun stattfinden, sowohl wenn der elektrisierte Teller trocken, als auch wenn er feucht

war. Bei diesen beiden Zuständen wurde dann die Ladung für eine bestimmte Zeit beobachtet. Der Unterschied zwischen diesen Werten gab dann ein Urteil über die durch den Dampf möglicherweise überführte Elektricitätsmenge.

Um dem im Abschnitt II angewendeten Grundsatz der Controlmessungen treu zu bleiben, wurden auch hier zwei ganz gleiche Systeme verwendet. Jedoch konnte die *Art* der Messung von Abschnitt II nicht beibehalten werden. Denn die geringen zu erwartenden Elektricitätsmengen hätten ein nachträgliches Zuschalten des vorher geerdeten Elektrometers nicht gestattet. Es wurde daher folgendermaßen verfahren: Jeder Sammler war mit einer Elektrode des Instrumentes verbunden, dessen bewegliches Element auf constantem Potential gehalten wurde. Was also durch den Ausschlag gemessen wurde, war der Potential- bez. Ladungsunterschied der beiden Sammler. Trat nun irgend eine Störung von aussen her an das Ganze heran, so musste sie für beide Systeme gleicherweise wirksam sein, die Potentialdifferenz aber nicht beeinflussen.

Die Controlmessung erscheint hier also in Gestalt einer Differenzmessung wieder.

Ein weiterer Vorteil dieser Differenzmessung ist die Möglichkeit der Verwendung einer grossen Empfindlichkeit des Instrumentes, wie sie bei direkter Messung der Potentiale eines Systems nicht nutzbar wäre.

Wesentliche Voraussetzung für richtige Resultate bei dieser Untersuchungsmethode ist eine gute Isolirung der Sammler. Vor allem darf dieselbe nicht verschieden sein in aufeinanderfolgenden Versuchen. Es wurde daher auf diesen Punkt das Hauptaugenmerk gerichtet.

Um die Möglichkeit zu gewinnen, grosse Mengen des aufsteigenden Dampfes aufzufangen, kühlte ich den Sammler auf eine Temperatur, sodass sich während der Versuchsdauer eine starke Reifschicht auf ihm bildete.

Das Elektrometer war ein vielzelliges Quadrantelektrometer mit einem Satz von vier Nadeln. Bei einer Ladung der Nadel auf 324 Volt ergab sich eine Empfindlichkeit, sodass 0,001 Volt noch abgelesen werden konnte. Und zwar entsprach dieser Spannung eine Elektricitätsmenge auf dem System von der Grössenordnung  $10^{-5}$  M.-C. Die Capacitäten der

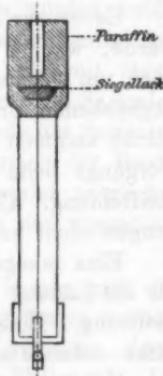
beiden Systeme waren durch Versuch zu 10300 E.St.E. für Sammler I und zu 11300 E.St.E. für Sammler II ermittelt worden. Die Nullstellung wurde derartig eingerichtet, dass die Ausschläge nach beiden Seiten für dieselben Spannungen möglichst gleich gross wurden.

Die zu den Versuchen dienenden Systeme, bestehend aus den Tellern und Sammlern, waren in einer geerdeten Netzhülle aufgestellt. Die Teller standen auf isolirenden Stützen nebeneinander in gleicher Höhe; jedoch elektrisch getrennt durch ein senkrecht stehendes, geerdetes Netz. Die Teller waren dieselben von 300 mm Durchmesser, welche schon in den früheren Versuchen benutzt wurden.

An einem ausserhalb des geschützten Raumes über die ganze Länge verlaufenden Träger waren die Sammler in senkrechter Richtung verschiebbar angebracht. Es wurden dazu vernickelte Kochgeschirrdeckel von 17,5 cm Durchmesser benutzt. An ihren Griffen waren Klemmschrauben angelötet, mit denen sie an ihren senkrechten metallenen Trägern befestigt werden konnten. Auf ihrem Umfange waren unter Vermeidung aller scharfen Kanten 2 cm hohe Ränder aus Blech aufgesetzt, um sie zur Aufnahme der Kältemischung geeignet zu machen.

Auf die Construction der isolirenden Träger wurde die grösste Sorgfalt verwendet. Besonders musste darauf Bedacht genommen werden, dass die Güte der Isolirung durch die bei den Versuchen aufsteigenden Wasserdämpfe nicht herabgemindert würde. Es war folgende Einrichtung getroffen (Fig. 2): Der 4 mm starke Messingdraht, der die Zuleitung zu dem Sammler bildete, wurde durch ein 19 cm langes, 2,3 cm weites Glasrohr geführt, das bis zum Sammler herabreichte. Oben war dieses Glasrohr conisch erweitert und der Stab wurde darin durch einen kurzen, eingegossenen Stopfen aus Paraffin gehalten.

Fig. 2.



Das Innere des Glasrohres und des Stabes war mit Paraffin überzogen, um der Oberflächenleitung des Isolators einen möglichst langen Weg zu geben und die Glasoberfläche mit

ihrer schädlichen Wasserhaut durch eine solche aus Paraffin zu ersetzen. Um nun einen Eintritt des Wasserdampfes in das Innere hintanzuhalten, war auf die Klemmschraube des Sammlers eine 2,5 cm hohe Büchse aus Zinkblech aufgelötet, in die das untere Ende des Glasrohres mit 2—3 mm Spiel 2 cm weit hineinreichte. Der etwa eintretende Wasserdampf musste also die durch die Kältemischung gekühlte Wandung der Büchse bestreichen und sich niederschlagen. Ueber das obere Ende des Glasrohres hinaus war der Paraffinstopfen noch verlängert und mit einer Höhlung versehen, in welcher die Zuleitung des Sammlers endete. Mittels eines Quecksilbertropfens wurde der Contact mit den Elektrometerzuleitungen hergestellt. Das Glasrohr seinerseits steckte in einem Paraffinklotz, der sich auf den hölzernen Querträger stützte.

Wie in Abschnitt II betrug auch hier die Spannung, auf welche die Teller geladen wurden, durchweg 108 Volt. Die Kältemischung auf den Sammlern besass stets eine Temperatur zwischen  $-10^{\circ}$  und  $-15^{\circ}$ , sodass in 30' eine starke Reifschicht auf der unteren Seite des Sammlers gebildet wurde, weshalb diese Zeit auch als durchaus ausreichend für die Dauer eines Versuches angesehen wurde.

Bevor zur Ausführung der Differenzmessungen geschritten wurde, war es nötig, die Sammler einzeln zu untersuchen; auch um festzustellen, ob vielleicht noch andere als die schon angegebenen Ursachen für ihre Ladung vorhanden sind. Als solche kommen in Betracht die Luftelektricität, vielleicht die Vorgänge beim Abschmelzen der Kältemischung und bei der Reifbildung. Controlversuche lehrten, dass von dort aus Störungen nicht zu befürchten waren.

Eine mangelhafte Isolirung kommt insofern zur Wirkung, als die Ladung geringer wird gegenüber der bei vollkommener Isolirung. Eine Störung der Versuche kann sie nicht hervorrufen, solange sie constant bleibt.

Ueber die Güte der Isolirung meiner Systeme geben die folgenden Werte Aufschluss. In dem Käfig befand sich der mit Kältemischung versehene Sammler über dem geerdeten Teller und war mit seinem Quadranten verbunden. Der andere Quadrant war geerdet. Nachdem dem System die Spannung erteilt war, wurde es isolirt und die Nadel geerdet. Zur

Messung nach 10' wurde der Nadel wieder ihr früheres Potential erteilt und ergab sich dann bei einer Ladung

von 2,16 und 3,24 Volt:					
für Sammler I Verlust (trocken)	3,8	und	6,2	Proc.	
" " II "	1,8	"	2,8	"	
für Sammler I Verlust (feucht)	3,9	"	6,0	"	
" " II "	1,23	"	2,5	"	

Der Vergleich der Werte für trockenen und feuchten Teller lehrt, dass ein Unterschied der Verluste nicht vorhanden war.

Vor und nach jeder Versuchsreihe wurde die Zerstreuung jedes Sammlers geprüft und stets annähernd gleich den obigen Werten gefunden.

Nach diesen vorbereitenden Messungen wurden mit den Sammlern einzeln Messungen angestellt, um ihr Verhalten direct kennen zu lernen, was bei den später ausgeführten Differenzmessungen nicht mehr möglich war. Es ergab sich, dass die Vorgänge wirklich den auf p. 505 f. entwickelten Annahmen entsprachen.

Für die nun folgenden Differenzmessungen wurden beide Sammler gekühlt und beide Teller auf gleiches Potential geladen. Im gleichen Augenblick wurden dann die mit ihren Quadrantenpaaren verbundenen und vorher geerdeten Sammler isolirt. Durch Probiren waren dann die Abstände der Sammler von den Tellern so eingestellt worden, dass nach der Beobachtungszeit die Potentialdifferenz beider Sammler möglichst klein war; doch waren darauf diese Abstände nie wesentlich verschieden; sie betragen rund 2 cm.

Die Versuche in einer Gruppe wurden immer mit ein und derselben Kältemischung gemacht. In der Regel wurden Versuche mit trockenem Teller zu Anfang gemacht, doch wechselten sie auch mit solchen mit feuchtem Teller ab. Im Gegensatz zu Abschnitt II war das hier möglich, da der Wechsel geschehen konnte, ohne an dem der Messung unterworfenen Teil etwas zu verändern.

In folgender Tabelle sind die mit Wasser gefundenen Werte mitgeteilt:

## Wasser (85%).

Ladung der Teller = -1,08 Volt. 1,08 Volt = 87,2 Set.

Versuch	Pot.-Diff. in Set.	Mittel- werte	Diff. (fe.-tr.)	Z.-T.	rel. F. %
T. I u. II tr.	4,0	3,85			
T. I fe.	3,8	3,8	- 0,05	23°	15
T. I u. II tr.	3,7				
T. I u. II tr.	- 8,5				
T. I fe.	- 8,8	- 8,75	- 0,05	23	15
T. I u. II fe.	- 9,0	- 8,8			
T. I u. II tr.	- 4,2				
T. II fe.	- 4,7	- 4,5	- 0,2	23	15
T. I u. II tr.	- 4,8	- 4,7			
T. I u. II tr.	- 4,9				
T. II fe.	- 5,0	- 5,0	± 0	23	18
T. I u. II fe.	- 5,1				
T. I u. II tr.	- 7,9				
T. II fe.	- 8,2	- 7,85	- 0,35	23	18
T. I u. II fe.	- 7,8	- 8,2			
T. I u. II fe.	- 8,0				
T. I tr.	- 7,9	- 7,9	± 0	23	18
T. I u. II tr.	- 7,8				
T. I u. II tr.	- 6,3				
T. II fe.	- 6,4	- 6,35	- 0,05	24	18
T. I u. II fe.	- 6,4	- 6,4			
T. I u. II tr.	- 6,3				
T. I fe.	- 6,3	- 6,2	- 0,1	24	18
T. I u. II fe.	- 6,1	- 6,3			
T. I u. II tr.	- 8,8				
T. I fe.	- 8,9		- 0,1	24	18

Das positive Vorzeichen bei den Potentialdifferenzen bedeutet, dass Sammler I ein höheres Potential besitzt. Mittelwerte wurden zwischen den Werten genommen, wo die Versuchsbedingungen gleichartig waren; also entweder, wenn beide Teller trocken oder beide Teller feucht waren. Die Differenz aus den Mittelwerten wurde so gebildet, dass die Werte bei

gleichartigem Zustande beider Teller von denen bei ungleichartigem abgezogen wurden. Das Vorzeichen dieser Differenz zeigt an, wie sich die Ladungsverhältnisse der beiden Sammler unter dem Einfluss der veränderten Zustände der Teller verschoben haben; ist es positiv, so ist die Zunahme der Ladung auf Sammler I die grössere, und umgekehrt.

Für diese und alle nachfolgenden Versuche war die Dauer 30'. In dieser Zeit bildete sich eine starke Reifschicht auf dem Sammler I.

Irgend eine Beziehung zwischen dem Zustand des Tellers und den Differenzen ist hiernach in keiner Weise festzustellen, und muss also auch aus diesen Versuchen der Schluss gezogen werden, dass ein Einfluss der Verdampfung auf die Elektricitätszerstreuung nicht vorhanden ist. Mit positiver Ladung der Teller war das Resultat das gleiche.

Ferner wurden noch Versuche gemacht mit einer Kochsalzlösung (10 proc.), Alkohol (95 proc.) und strahlenuirksamen Salzen (1 proc. Lösungen von essigsaurer und salpetersaurer Uran).

Bei den letzteren konnte die angegebene Untersuchungsweise ohne Änderung benutzt werden, denn eine Beeinflussung der Ladung der Sammler durch die Gegenwart der Salzlösungen fand nicht statt, wie Versuche ergaben.

#### IV.

Von Interesse ist es, das Verhalten des Quecksilberdampfes kennen zu lernen. Wegen seiner vermutlich einfachen Constitution, als aus einatomigen Molekülen bestehend, und weil Quecksilber ein guter Leiter der Elektricität ist, ist man a priori geneigt, eine Elektricitätszerstreuung durch ihn anzunehmen.

Versuche darüber sind bis jetzt nur von Blake gemacht; doch ist auch gegen sie einzuwenden, dass eine Versuchsdauer von nur 3' nicht genügt, sodass das negative Resultat nicht als einwandfrei gelten kann.

Mit der zuletzt benutzten Versuchsanordnung konnte auch eine Untersuchung über das Verhalten von Quecksilberdampf

angestellt werden. Es war nur dafür zu sorgen, dass das Quecksilber möglichst während 30' eine Temperatur von über 200° behielt ohne Verwendung von Flammen. Von dieser Temperatur ab fand schon eine starke Verdampfung statt, und das Quecksilber schied sich dabei als graue Schicht auf dem Sammler ab.

Als Wärmeaccumulatoren dienten Sandbäder. Zwei ganz gleiche eiserne Töpfe von 17 cm Durchmesser und 11 cm Tiefe wurden bis zum Rande mit Sand gefüllt und darin Abdampftiegel von 5 cm Durchmesser und 5 cm Tiefe eingebettet, sodass zwischen den Böden von Tiegel und Topf noch eine Sandschicht von 6 cm Dicke lag. Die Sandbäder wurden dann über Nacht in der Feuerung zur Dampfheizung auf 200° vorgewärmt, um dann noch mittels starker Gasflammen weiter erhitzt zu werden. War die Temperatur der Tiegel auf etwa 280° gestiegen, so wurden die Flammen ausgelöscht und die Töpfe unter die Sammler gebracht. Infolge starker Ueberhitzung der unter dem Tiegel liegenden Sandschicht stieg dann die Temperatur in 15' noch um etwa 10° und war in 30' noch nicht wieder auf die Anfangstemperatur gefallen. In dem Netz standen die Sandbäder auf Gestellen, deren Füsse Leitungsglocken bildeten; ihr Abstand war weit genug, um nicht erhitzt zu werden.

In die Tiegel passten Scheiben aus blankem Kupfer. Sie stellten „trockene“ Leiteroberflächen dar, wie sie zu den Vergleichsmessungen benötigt wurden. Die Zuleitungen bestanden aus Eisendraht und waren in Glaskörpern eingeschmolzen.

Die Anordnung der isolirenden Träger für die Sammler konnte beibehalten werden, da sie so weit entfernt waren, dass ein Schmelzen des Paraffins nicht eintrat. Ihre Construction bürge für, dass eine Verminderung der Isolationsfähigkeit nicht stattfand. Wie im Abschnitt III wurden daraufhin Prüfungen vor und nach jeder Versuchsreihe angestellt und dieselben Verhältnisse wie dort gefunden.

Das Verhalten des Quecksilberdampfes ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Ladung der Tiegel = - 108 Volt. 1,08 Volt = 87,3 Sec.

Versuch	Pot.-Diff. in Sec.	Differenz (fe.-tr.)	Temperatur des Hg
T. I u. II tr.	- 7,0		
T. II fe.	- 7,0	± 0,0	280—295°
T. I u. II tr.	+ 2,4		
T. II fe.	+ 2,3	- 0,1	280—295°
* T. I tr., T. II fe.	+ 3,1	± 0,0	
* T. I tr., T. II fe.	+ 3,1		35°
T. I u. II tr.	- 2,8		
T. I fe.	- 2,7	+ 0,1	265—275°
T. I u. II tr.	- 3,1		
T. II fe.	- 3,3	- 0,2	265—275°
* T. I tr., T. II fe.	- 3,0		
* T. I tr., T. II fe.	- 3,1	- 0,1	30°

\* Diese Versuche wurden ausgeführt, nachdem die Sandbäder mit den gefüllten Tiegeln sich im Verlauf von 2—3 Stunden auf Zimmer-temperatur abgekühlt hatten.

Auch hier ist das Resultat unzweifelhaft negativ; ebenso bei einem Versuch mit positiver Ladung.

Die Bedingungen, welche nach Hrn. Pellat notwendig zu erfüllen sind, um ein deutlich positives Resultat zu erhalten, glaube ich in den vorliegenden Untersuchungen genügend berücksichtigt zu haben. Die Versuchsdauer war lang und die Empfindlichkeit der Elektrometer gross. Ferner wurde in den nach der Pellat'schen Methode ausgeführten Untersuchungen eine Verschleierung der Resultate durch die Capacität des Messinstrumentes überhaupt vermieden.

Das abweichende Resultat des Hrn. Pellat erklärt sich vielleicht daraus, dass auf den Einfluss der Schutzhülle nicht genügend Rücksicht genommen wurde. Wie sehr derselbe ins Gewicht fällt, ergaben die Versuche auf p. 501—503.

Ganz allgemein gesprochen, scheint es mir bedenklich zu sein, ein in seinen elektrischen Einflüssen so schwer controlir-

bares Material wie Glas als Schutzhüllen bei Versuchen über Elektricitätszerstreuung zu verwenden.

Besonders aber halte ich es für unerlässlich, solches zu vermeiden bei Untersuchungen von dem Charakter der vorliegenden, wo die unvermeidliche Wasserhaut auf dem Glase unabsehbare Störungen hervorrufen muss.

#### Zusammenfassung.

Bei Wiederholung der Versuche des Hrn. Pellat wurde festgestellt, dass verhältnismässig dicht abschliessende Schutzhüllen, mit welchen die Apparate umgeben werden, ein scheinbar positives Resultat bez. des Einflusses der Verdampfung auf die Elektricitätszerstreuung veranlassen können, indem hierbei die Beschaffenheit der eingeschlossenen Luft im Laufe eines Versuches wesentlich geändert werden kann.

Deshalb wurden die Apparate stets in einem aus Drahtnetz hergestellten und geerdeten Käfig geschlossen und wurde die Versuchsanordnung zu einer Differenzmethode ausgebildet. Es wurde stets die Differenz zwischen den Ausstrahlungen zweier Gefässe beobachtet, die in denselben Schutzhüllen unter gleichen äusseren Bedingungen sich befanden, von denen aber das eine abwechselnd mit Flüssigkeit und trocken verwendet werden konnte.

Die Versuche wurden auf zwei verschiedene Weisen ausgeführt:

1. Es wurden die Ladungsverluste isolirter, geladener Systeme beobachtet.

2. Es wurde versucht, die durch Luft oder Dampfteilchen mitgeführten Elektricitätsmengen aufzufangen und zu sammeln.  
— Die Ausführung der Messung als Differenzmethode gestattete die Verwendung eines Elektrometers mit hoher Empfindlichkeit.

Der Untersuchung wurden unterworfen: *Wasser*, *Kochsalzlösung* (10 proc.) und *Alkohol* (95 proc.) bei ruhiger und bewegter Luft, *Aether*, *Lösungen von essigsaurem und salpetersaurem Uran* (1 proc.) und *Quecksilber* nur bei ruhiger Luft. Bei allen wurden *positive* und *negative* Ladungen angewandt.

Es ergab sich, dass ein Einfluss der Verdampfung auf die Elektricitätszerstreuung bei keiner der untersuchten Flüssigkeiten vorhanden ist.

Schliesslich sei es mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Himstedt, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, den wärmsten und aufrichtigsten Dank zu sagen für die mir bei der Ausführung der beschriebenen Versuche jederzeit bewiesene Freundlichkeit und Unterstützung.

Freiburg i. B., Phys. Inst. d. Univ., im Mai 1901.

(Eingegangen 19. November 1901.)

### 3. Ueber die Transversalschwingungen einer elastischen Kugel; von Emil Kohl.

---

#### Vorbemerkungen.

Die Transversalschwingungen einer elastischen Kugel beanspruchen vor allem deswegen ein erhöhtes Interesse, da es nahe liegt, die Entstehung der Lichtwellen und die Anordnung der Spectrallinien aus den Schwingungen der kleinsten Körperteilchen unter Annahme eines elastischen Lichtäthers zu erklären. Man nimmt hierzu im allgemeinen an, dass die kugelförmig gedachten Molectile durch einen Impuls, z. B. durch moleculare Stösse, in Schwingungen geraten, welche an den Aether übertragen werden und als Wellen in ihm fortschreiten; die Gesichtswahrnehmung würde also dem Wesen nach ein Abbild des Schwingungsvorganges darstellen.

Ueber die Art der Entstehung der Lichtwellen wurden vom Standpunkte der Elasticitätstheorie des Lichtes verschiedene Anschauungen entwickelt. Wiedemann<sup>1)</sup> sieht in der rotatorischen und vorwiegend oscillatorischen Bewegung der Atome des Molecules den Grund hierfür, ohne jedoch in eine mathematische Erörterung der Frage einzugehen. Brillouin<sup>2)</sup>, der das Verhalten einer in einem elastischen Mittel eingetauchten Kugel untersucht, welche plötzlich eine kleine Verrückung erfährt, nimmt in erster Linie progressive Bewegungen als Ursache der Lichtwellen an. Häussler<sup>3)</sup> erklärt den Vorgang dadurch, dass die kleinsten Teilchen unter gleichzeitiger

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 500. 1878.

2) M. Brillouin, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 30. p. 245. 1898;  
(7) 2. p. 117. 1894.

3) A. Häussler, Repertorium der Physik 24. p. 782. 1888.

Drehung progressiv fortschreiten und so Veranlassung zu Wellen geben. Bei allen diesen Erklärungsversuchen drängt sich das Bedenken auf, dass sich das Spectrum offenbar mit der Temperatur continuirlich ändern müsste, da sowohl die fortschreitende wie auch die drehende Bewegung der Teilchen eine Function derselben ist, während sich im Gegenteile die charakteristischen Linien beim Flammen-, Bogen- und Funken-spectrum in gleicher Weise, allerdings mit verschiedenen Intensitätsgraden, zeigen. Freilich ist zu erwähnen, dass es bei den meisten Gasen und Dämpfen verschiedene Arten von Spectra, z. B. Linien- und Bandenspectra, sowie ganze Liniengruppen giebt, welche je nach den Druck- und Temperaturverhältnissen zum Vorschein kommen. Es scheint aber hier eher ein sprungweiser als ein continuirlicher Uebergang stattzufinden, sodass man vielleicht annehmen könnte, dass die einzelnen Linien schon vom Anfang an nebeneinander bestehen, dass jedoch die Intensität der einen für einen bestimmten Druck und eine bestimmte Temperatur sehr klein gegenüber jener der anderen ist, sodass sie nach dem psychologischen Gesetze der Contrastwirkung nicht zur Wahrnehmung gelangen können. Da diese Intensitätsverhältnisse Function des Druckes und der Temperatur sind, so wäre das erwähnte Verhalten gut erklärlich.

Diese Betrachtungen weisen darauf hin, dass die Spectrallinien einem Vorgange ihre Entstehung verdanken, welcher in erster Linie mit der stofflichen Beschaffenheit der Körperteilchen verknüpft ist und durch die Zustände derselben nur gewisse Beeinflussungen erfährt, was eben auf Eigenschwingungen der Teilchen hindeutet, natürlich vorausgesetzt, dass man überhaupt das Licht durch die Schwingungen eines elastischen Mittels erklärt.

Was die mathematische Seite dieser Frage betrifft, so wurde sie bereits von Lamé<sup>1)</sup>, später von Lamb<sup>2)</sup>, Loschmidt<sup>3)</sup>

1) M. G. Lamé, *Leçons sur la théorie mathématique de l'élasticité des corps solides.* Paris 1866, quinzième leçon.

2) H. Lamb, *Proceedings of the London mathematical society* 13. p. 189. 1889.

3) J. Loschmidt, *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien* 93. Abt. IIa. p. 434. 1886.

und besonders von Jaerisch<sup>1)</sup> behandelt, dessen Arbeiten als grundlegend für jeden weiteren Ausbau der Theorie angesehen werden müssen. Es ist aber zu bemerken, dass sich alle diese Arbeiten eigentlich nur auf stehende Schwingungen der Kugel beziehen, während die Frage nach der Beschaffenheit der Fortpflanzung derselben durch das elastische Mittel, den Aether, als selbstverständlich nicht weiter berücksichtigt wird.

In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, wie sich die Gleichungen für die Fortpflanzung einer Transversalwelle in einem elastischen Mittel gestalten, wenn die schwingende Kugel sehr klein gegen die Wellenlänge im Mittel ist. Unter Zugrundelegung eines von Petzval angedeuteten Principes wird sich daraus eine neue Form für die Amplituden der stehenden Kugelschwingungen ergeben, welche gegenüber der bisher entwickelten den Vorzug grösserer Uebersichtlichkeit besitzt. Indem sodann auf die gewonnenen Ausdrücke für die Amplituden einer fortschreitenden Welle eine bereits von Fresnel benutzte Eigenschaft eines Wellenzuges angewendet wird, kann man zunächst zeigen, dass nur ein verschwindend kleiner Bruchteil der Kugelschwingungen im elastischen Mittel als Welle fortschreitet. Man wird weiter mehrere Eigenschaften dieser Kugelschwingungen ableiten können, aus welchen sich ein Schluss ziehen lässt, inwieweit die entstehenden Kugelschwingungen überhaupt zur Erregung von Lichtwellen beitragen dürften.

Es muss jedoch gleich im voraus betont werden, dass von irgend welchen Annahmen über die Art der Moleküle und des Aethers gänzlich abgesehen wird; die Untersuchungen sollen nur die rein mathematischen Folgerungen entwickeln, welche sich ergeben, wenn man eine transversal schwingende Kugel von der Grössenordnung der Moleküle in einem elastischen Mittel voraussetzt, in dem transversale Wellen mit der Lichtgeschwindigkeit fortschreiten.

Der Einfachheit wegen sollen endlich die transversalen Schwingungen als rein torsional vorausgesetzt werden, wie sie

---

1) P. Jaerisch, Crelle's Journal 88. p. 131. 1879; 117. p. 291. 1896; Mitteilungen der mathematischen Gesellschaft zu Hamburg 3. Heft 2. 1892; Programm Nr. 785 der Realschule am Eilbeckerwege zu Hamburg 1893.

bei den ausserordentlich kurz dauernden Zusammenstössen der aufeinander prallenden Moleküle auftreten würden; die Schwingungen sollen also in Parallelkreisen vor sich gehen, deren grösster in der Ebene liegt, welche durch die Stossrichtung und den Kugelmittelpunkt gegeben erscheint.

1. **Entwickelung der Ausdrücke für die Amplituden einer in einem elastischen Mittel fortschreitenden torsionalen Kugelwelle.**

Es werde also angenommen, dass die Wellenfläche eine Kugel ist, auf welcher die Schwingungen in Parallelkreisen stattfinden; die Schwingungen selbst sollen als harmonische vorausgesetzt werden, also durch Sinus- und Cosinusfunctionen darstellbar sein. Die zu diesen Parallelkreisen senkrechte Kugelaxe werde als *X*-Axe eines rechtwinkligen Coordinatensystems gewählt, dessen *YZ*-Ebene durch den grössten Parallelkreis gegeben sein möge. Bezüglich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit *c* der Welle folgt aus der obigen Annahme zunächst nur, dass sie nicht Function des Winkels sein kann, welchen die Strahlenrichtung mit der *X*-Axe bildet; dagegen bleibt die Abhängigkeit von dem Halbmesser der Wellenkugel einstweilen noch unbestimmt. Es soll also *c* in der allgemeinsten Form als Function von *r* aufgefasst werden, die sich ja immerhin auch auf eine Constante vereinfachen kann. Die That-sache, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Wellenbewegung nur für ebene Wellen constant ist, während sie bei Kugelwellen von dem Halbmesser der Wellenkugel abhängt, ist mehrfach bewiesen worden. Zuerst hat Gouy<sup>1)</sup> die Abhängigkeit der Grösse *c* von *r* zunächst für Schallwellen festgestellt und hieraus die von ihm entdeckte Erscheinung erklärt, dass eine Kugelwelle nach dem Durchgange durch einen Brennpunkt einen Phasenverlust von einer halben Länge der entsprechenden ebenen Welle erfahren hat. Diese Untersuchungen wurden später von Julius<sup>2)</sup> auf Grundlage der Elasticitätstheorie mit Anwendung der Bessel'schen Functionen auf elastische Wellen überhaupt ausgedehnt.

1) M. Gouy, Ann. de Chim. et de Phys. (6<sup>a</sup>). 24. p. 145. 1891.

2) V. A. Julius, Archives Néerlandaises 28. p. 226. 1895.

Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit ist ein Aufsatz von P. Zeeman unter dem Titel: „Une expérience relative à la propa-

Die Componenten der Schwingungsamplituden nach den drei Axenrichtungen werden demnach in der Gestalt erscheinen:

$$(1) \quad \begin{cases} u = 0, \\ v = \frac{x}{\sqrt{y^2 + z^2}} U \sin 2 \pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{c} \right), \\ w = - \frac{y}{\sqrt{y^2 + z^2}} U \sin 2 \pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{c} \right), \end{cases}$$

wobei  $U$  eine Function der beiden Größen  $r$  und  $\sqrt{y^2 + z^2}$ ,  $c$  dagegen Function von  $r$  allein ist. Falls sich  $c$  als Constante herausstellt, nehmen die Componenten die bekannte Gestalt für die Amplituden einer sich mit gleichbleibender Geschwindigkeit fortpflanzenden Welle an;  $p$  ist endlich die Schwingungszahl, welche als unveränderlich vorausgesetzt wird.

Es mögen nun statt der Größen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  die Größen

$$(2) \quad r, \quad \mu = \frac{x}{r}$$

als unabhängige Veränderliche eingeführt werden, da offenbar die Torsionsschwingungen nur von diesen abhängen. Dann ergeben die bekannten Differentialgleichungen für elastische transversale Verschiebungen

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c_0^2 \Delta u, \\ \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = c_0^2 \Delta v, \\ \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = c_0^2 \Delta w \end{cases}$$

die folgenden Beziehungen:

„Étude sur la propagation anomale des ondes“ (Archives Néerlandaises 6. livr. 4—5. p. 818. 1901) erschienen, in welchem diese Frage vom Standpunkte der elektromagnetischen Lichttheorie behandelt ist. Der dort gegebene Ausdruck für den Phasenverlust stellt einen Specialfall der hier in den Gleichungen (18) und (17) entwickelten Ausdrücke für  $n = 1$  dar.

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = 0, \\ \Delta v = - \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}} \left[ U \sin 2\pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{c} \right) \right] \\ \quad + \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}} \Delta \left[ U \sin 2\pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{c} \right) \right], \\ \Delta w = \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}} \left[ U \sin 2\pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{c} \right) \right] \\ \quad - \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}} \Delta \left[ U \sin 2\pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{c} \right) \right]. \end{array} \right.$$

Unter Berücksichtigung von (2) erhält man nach einigen einfachen Rechnungen:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial U}{\partial r} - \frac{2\mu}{r^2} \frac{\partial U}{\partial \mu} + \frac{1-\mu^2}{r^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \mu^2} - \left( \frac{2\pi p}{c} \right)^2 U \right. \\ \quad \left. - \frac{1}{r^2(1-\mu^2)} U + \left( \frac{2\pi p}{c_0} \right)^2 U \right] \cdot \sin 2\pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{c} \right) \\ \quad - \frac{2\pi p}{c} \left[ 2 \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{2}{r} U + \frac{\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{c} \right)}{\frac{1}{c}} U \right] \\ \quad \cos 2\pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{c} \right) = 0. \end{array} \right.$$

Diese zerfällt, da sowohl das Glied mit dem Factor

$$\sin 2\pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{c} \right)$$

wie auch jenes mit dem Factor

$$\cos 2\pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{c} \right)$$

für sich verschwinden muss, in die beiden Gleichungen

$$(6a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial U}{\partial r} - \frac{2\mu}{r^2} \frac{\partial U}{\partial \mu} + \frac{1-\mu^2}{r^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \mu^2} - \left(\frac{2\pi p}{c}\right)^2 U \\ \quad - \frac{1}{r^2(1-\mu^2)} U + \left(\frac{2\pi p}{c_0}\right)^2 U = 0, \end{array} \right.$$

$$(6b) \quad 2 \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{2}{r} U + \frac{\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{c}\right)}{\frac{1}{c}} U = 0.$$

Die erste der Gleichungen (6) kann nach Lamé in der Form

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{r^2} \left[ (1-\mu^2) \frac{\partial^2 U}{\partial \mu^2} - 2\mu \frac{\partial U}{\partial \mu} + n(n+1)U - \frac{1}{1-\mu^2} U \right] \\ \quad + \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \left( \left[ \frac{2\pi p}{c_0} \right]^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) U \right. \\ \quad \left. - \left[ \frac{2\pi p}{c} \right]^2 U \right] = 0 \end{array} \right.$$

dargestellt werden; die Einführung des Gliedes

$$\frac{n(n+1)}{r^2} U$$

bringt nun, wie sich zeigen wird, die beachtenswerte Folge mit sich, dass bei allen so festgelegten Schwingungen die Grösse  $c$  nicht mehr als constant angesehen werden kann, sondern sich als Function von  $r$  ergiebt, welche  $c_n$  geschrieben werden soll. Ein weiterer von Lamé herrührender Schritt Schritt zur Integration der Gleichung (5) besteht darin, dass  $U$  in die beiden Factoren

$$(8) \quad U = \Phi_n(r) \bar{P}_n(\mu)$$

zerlegt wird, wovon  $\Phi_n(r)$  bloss Function von  $r$ ,  $\bar{P}_n(\mu)$  bloss Function von  $\mu$  ist. Legt man diesen Vorgang zu Grunde, so ergiebt (7)

$$(9a) \quad \bar{P}_n(\mu) = \sqrt{1-\mu^2} \frac{\partial P_n}{\partial \mu},$$

$$(9b) \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \left[ \left( \frac{2\pi p}{c_0} \right)^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right] \Phi - \left( \frac{2\pi p}{c} \right)^2 \Phi = 0,$$

wobei  $P_n(\mu)$  die Kugelfunction  $n^{\text{ter}}$  Ordnung mit *einem* Argument  $\mu$  bedeutet.<sup>1)</sup> Die zweite particuläre Lösung, nämlich die

1) F. Neumann, Vorlesungen über die Theorie des Potentiales und der Kugelfunctionen p. 69 u. 70. Leipzig 1887.

Kugelfunction zweiter Gattung  $Q_n(\mu)$ , ist, da sie für  $\mu = 0$  unendlich gross wird, sobald  $n > 0$  ist, physikalisch unbrauchbar. Ferner liefert (6 b) zunächst die Beziehung

$$(10) \quad \frac{\partial \Phi_n(r)}{\Phi_n(r)} + \frac{dr}{r} + \frac{1}{2} \frac{d\left(\frac{1}{c}\right)}{\frac{1}{c}} = 0,$$

oder

$$(10') \quad \frac{d}{dr} \log \left[ \Phi_n(r) \cdot r \sqrt{\frac{1}{c}} \right] = 0,$$

welche die Lösung

$$(11) \quad \Phi_n(r) \cdot r \sqrt{\frac{1}{c}} = \text{const.}$$

besitzt. Aus (9 b) ergiebt sich, dass für  $\lim r = r' = \infty$  die Grösse  $n(n+1)/r^2$  gegenüber  $(2\pi p/c_0)^2$  verschwindend klein ist, dass also dieser Gleichung für diesen Wert durch

$$(12) \quad \Phi_n(r') = \frac{1}{r'}, \quad \text{const.} = \frac{1}{c_0}$$

genügt werden kann, wobei  $c_0$  eine Constante, nämlich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle in unendlich grosser Entfernung von der schwingenden Quelle ist; diese Annahme führt ja auf den wohlbekannten Fall der ebenen Wellen. Aus dieser Bemerkung folgt für die Constante der Wert  $1/c_0$ , also

$$(11') \quad \Phi_n(r) = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{c}{c_0}}.$$

Durch Einsetzen dieses Ausdruckes in (9 b) ergiebt sich schliesslich die Gleichung

$$(12') \quad 2c \frac{d^2 c}{dr^2} - \left( \frac{dc}{dr} \right)^2 + 4 \left[ \left( \frac{2\pi p}{c_0} \right)^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right] c^2 - 4(2\pi p)^2 = 0.$$

Differentiert man (12') nach  $r$ , so erhält man

$$(13) \quad c \left[ \frac{d^3 c}{dr^3} + 4 \left( \left[ \frac{2\pi p}{c_0} \right]^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) \frac{dc}{dr} + 4 \frac{n(n+1)}{r^3} c \right] = 0,$$

oder

$$(13') \quad \frac{d^3 c_n}{dr^3} + 4 \left( \left[ \frac{2\pi p}{c_0} \right]^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) \frac{dc_n}{dr} + 4 \frac{n(n+1)}{r^3} c_n = 0.$$

Die Berechnung der Function  $c_n$  kann am einfachsten mit Hülfe der unbestimmten Coefficienten durchgeführt werden, indem man

$$(14) \quad c_n(r) = \sum_{\mu=1}^{\infty} a_{\mu} r^{-\mu} + a_0 + \sum_{\nu=1}^{\infty} b_{\nu} r^{\nu}$$

setzt und in (13') einführt; es folgt hieraus

$$(15a) \quad \left\{ \begin{array}{l} a_1 = a_3 = \dots a_{2i+1} = 0, \\ a_{2i+2} = \left( \frac{c_0}{2\pi p} \right)^2 \frac{n(n+1) - i(i+1)}{2(i+1)} (2i+1) a_{2i}, \end{array} \right.$$

$$(15b) \quad \left\{ \begin{array}{l} b_0 = b_2 = \dots b_{2k+2} = 0, \\ b_{2k+1} = -4 \left( \frac{2\pi p}{c_0} \right)^2 \frac{2k-1}{2k[(2k+1)(2k-1)-4n(n+1)]} b_{2k-1}. \end{array} \right.$$

Man erhält so zwei particuläre Integrale, wovon das eine durch eine Reihe mit positiven, das andere durch eine solche mit negativen Potenzen von  $r$  gegeben ist, welch letztere mit dem Gliede  $a_{2n}$  abbricht. Die Constanten  $a_0$  und  $b_1$  müssen aus der Gleichung (12') bestimmt werden, indem die Reihen in diese eingeführt und die von  $r$  unabhängigen Glieder gleichgesetzt werden. Es ergibt sich, dass  $b_1$  durch die Gleichung

$$-b_1^2 - 4n(n+1)b_1^2 - 4(2\pi p)^2 = 0$$

und  $a_0$  durch die Beziehung

$$a_0 = c_0$$

festgelegt ist. Die Reihe mit positiven Potenzen von  $r$  besitzt also lauter imaginäre Coefficienten und ist aus diesem Grunde für die vorliegende Aufgabe als Lösung unbrauchbar; die Reihe mit negativen Potenzen von  $r$  geht für  $r = \infty$  in  $c_n = c_0$  über, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird also constant, wenn die Kugelwellen mit wachsendem  $r$  sich immer mehr der Form von ebenen Wellen nähern. Dieses zweite particuläre Integral wird demnach als die gesuchte Function für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von dem Halbmesser der Wellenkugel zu betrachten sein. Beachtet man schliesslich die Identitäten

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} n(n+1) - i(i+1) = (n+i+1)(n-i), \\ n(n+1) - (i-1)i = (n+i)(n-i+1), \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

so ergibt sich nach einigen einfachen Rechnungen  $c_n$  in der Gestalt:

$$(17) \quad c_n(r) = c_0 \left[ 1 + \sum_{i=1}^n \frac{(n-i+1)(n-i+2)\dots(n+i)}{2^i} \right]$$

wobei

$$\lambda_0 = \frac{c_0}{p}$$

gesetzt wurde.

Wie man sofort aus der Gleichung für  $c_n$  ersieht, ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $c_n(r)$  eine ganze Funktion von  $(1/r)^2$ , welche für  $r=0$  unendlich gross wird und für  $r=\infty$  sich in die Constante  $c_0$  verwandelt.

Die Componenten einer fortschreitenden Welle lassen sich also in folgender Form darstellen:

$$(18) \quad \begin{cases} u = 0, \\ v = \frac{z}{\sqrt{y^2+z^2}} \\ w = -\frac{y}{\sqrt{y^2+z^2}} \end{cases} \left\{ \frac{1}{r} \sqrt{\frac{c_n(r)}{c_0}} \sqrt{1-\mu^2} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \mu} \sin 2\pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{c_n(r)} \right). \right.$$

Ausser dieser Lösung gibt es noch eine andere, welche unmittelbar aus der Gleichung (6a) folgt. Die Kugelfunction erster Gattung würde hier auf den Wert  $\bar{P}_0(\mu) = 0$  führen; dagegen ist in diesem Falle die Kugelfunction zweiter Gattung anwendbar. Betrachtet man nämlich die Gleichung (6a) für  $n=0$  und setzt statt  $\bar{P}_n(\mu)$  die Bezeichnung  $\bar{Q}_0(\mu)$ , also

$$(19) \quad (1-\mu^2) \frac{\partial^2 \bar{Q}_0(\mu)}{\partial \mu^2} - 2\mu \frac{\partial \bar{Q}_0(\mu)}{\partial \mu} - \frac{\bar{Q}_0(\mu)}{1-\mu^2} = 0,$$

so erkennt man leicht, dass sie die beiden particulären Integrale

$$(20) \quad \bar{Q}_0(\mu) = \sqrt{\frac{1+\mu}{1-\mu}}, \quad \sqrt{\frac{1-\mu}{1+\mu}}$$

besitzt. Dieselben haben aber die Eigenschaft, für  $\mu=1$ , beziehungsweise für  $\mu=-1$  unendlich gross zu werden. Es gelingt nicht, aus ihnen etwa in der Gestalt

$$u=0,$$

$$\begin{aligned} v &= \frac{z}{\sqrt{y^2+z^2}} \\ w &= -\frac{y}{\sqrt{y^2+z^2}} \end{aligned} \left\{ \frac{1}{r} \left( s_1 \sqrt{\frac{1-\mu}{1+\mu}} + s_2 \sqrt{\frac{1+\mu}{1-\mu}} \right) \sin 2\pi p \left( t - \frac{r}{c_0} \right) \right.$$

eine Lösung herzustellen, indem man z. B.

$$\varepsilon_1 = 1, \quad \varepsilon_2 = 0 \text{ für } 0 \leq \mu \leq 1,$$

$$\varepsilon_1 = 0, \quad \varepsilon_2 = 1 \text{ für } -1 \leq \mu \leq 0$$

setzen würde, da der Klammerausdruck an der Stelle  $\mu = 0$  einen Sprung von 1 auf 2 aufweisen würde. Ferner hätte diese Lösung nicht die Eigenschaft, für eine Vollkugel nach der im nächsten Abschnitte zu besprechenden Methode Ausdrücke für stehende Schwingungen zu liefern. Dieses Integral kann daher trotz der bemerkenswerten Eigenschaft, dass es die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle als Constante liefert und dass bei ihm die Intensitäten der Welle umgekehrt mit dem Quadrate der Entfernung abnehmen, nicht als eine physikalisch zulässige Lösung des Problems betrachtet werden.

## 2. Ableitung der Gleichungen für die Amplituden der stehenden Torsionsschwingungen einer elastischen Kugel.

Wenn die Lösungen für eine fortschreitende Welle gegeben sind, so kann man nach einem von Petzval<sup>1)</sup> ange deuteten Prinzip daraus auch die Gleichungen für die Componenten von stehenden Schwingungen ( $u$ ), ( $v$ ), ( $w$ ) ableiten. Diese bilden dann eine Lösung der Aufgabe, die Eigenschwingungen eines Körpers zu finden, sobald man in der Lage ist, den Grenzbedingungen an der Oberfläche des Körpers zu entsprechen. Im vorliegenden Falle kann man nun aus den beiden particulären Integralen.

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} u_{1,2} = 0, \\ v_{1,2} = \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}} \\ w_{1,2} = -\frac{y}{\sqrt{y^2 + z^2}} \end{array} \right\} \frac{1}{r} \sqrt{\frac{c_n(r)}{c_0}} \sqrt{1 - \mu^2} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \mu} \sin 2 \pi p \\ \left( t \mp \int_0^r \frac{dr}{c_n(r)} \right)$$

durch Addition und Subtraction leicht folgende Ausdrücke gewinnen, welche eine Lösung der Differentialgleichung (3) für stehende Schwingungen darstellen:

1) J. Petzval, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. 29. p. 160. 1858; Denkschriften der Wiener Akademie 17. p. 91. 1859.

$$(22) \quad \begin{cases} (u)_1 = 0, \\ (v)_1 = \frac{x}{\sqrt{y^2 + z^2}} \\ (w)_1 = -\frac{y}{\sqrt{y^2 + z^2}} \end{cases} \frac{\Pi_n^1(r)}{r} \sqrt{1 - \mu^2} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \mu} \sin 2\pi p t,$$

$$\begin{cases} (u)_2 = 0, \\ (v)_2 = \frac{x}{\sqrt{y^2 + z^2}} \\ (w)_2 = -\frac{y}{\sqrt{y^2 + z^2}} \end{cases} \frac{\Pi_n^2(r)}{r} \sqrt{1 - \mu^2} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \mu} \sin 2\pi p t.$$

Hierbei wurde der Kürze wegen gesetzt:

$$(23a) \quad \Pi_n^1(r) = \sqrt{\frac{c_n(r)}{c_0}} \sin 2\pi p \int_0^r \frac{dr}{c_n(r)},$$

$$(23b) \quad \Pi_n^2(r) = \sqrt{\frac{c_n(r)}{c_0}} \cos 2\pi p \int_0^r \frac{dr}{c_n(r)}.$$

Die Function  $\Pi_n^1(r)$  nimmt, wie ihre Form zeigt, für  $r=0$  den Wert 0 an, während  $\Pi_n^2(r)$  hierfür unendlich gross wird. Diese Ausdrücke stellen nunmehr stationäre Schwingungen dar; das allgemeine Integral

$$(24) \quad \begin{cases} (u) = 0, \\ (v) = \frac{x}{\sqrt{y^2 + z^2}} \\ (w) = -\frac{y}{\sqrt{y^2 + z^2}} \end{cases} \frac{1}{r} \sqrt{1 - \mu^2} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \mu} [A \Pi_n^1(r) + B \Pi_n^2(r)] \sin 2\pi p t$$

bildet also eine Auflösung des Problems, die Torsionsschwingungen einer elastischen Kugel zu finden, wenn noch die Grenzbedingungen zur Bestimmung der Constanten herbeigezogen werden. Diese sind bei freien Schwingungen dadurch gekennzeichnet, dass die auf die Oberfläche wirkenden Schubkräfte nach den drei Axenrichtungen verschwinden müssen; der mathematische Ausdruck hierfür lautet für eine Vollkugel<sup>1)</sup>

$$(25) \quad \frac{d}{dr} \left[ \frac{\Pi_n^1(r)}{r^2} \right] = 0, \quad B = 0.$$

1) P. Jaerisch, Mitteilungen der Mathematischen Gesellschaft in Hamburg Bd. 3. Heft 2. p. 68.

Die Functionen  $\Pi_n^1(r)$  und  $\Pi_n^2(r)$  gestatten keine einfache Berechnung der möglichen Schwingungszahlen. Die Bestimmung derselben soll auch nicht weiter durchgeführt werden, da im nächsten Abschnitte gezeigt werden wird, dass dieses Lösungssystem mit dem von Jaerisch und Loschmidt eingehend behandelten und für die wirkliche Ausrechnung jedenfalls vorzuziehenden bis auf eine Constante identisch ist. Dagegen haben die Ausdrücke (23) den Vorzug, dass sie die Amplituden in jedem Punkte durch die leicht berechenbare Function  $c_n$  zu bestimmen gestatten, wodurch für einen späteren Zweck ein übersichtliches Bild von ihrer Grösse gewonnen werden kann. Es möge daher hier kurz das Ergebnis über den Charakter der auftretenden Schwingungen erwähnt werden, welches wegen der sofort zu beweisenden Identität ohne weiteres auf die hier durchgeföhrten Untersuchungen übertragen werden kann.

Jeder ganzen und positiven Zahl  $n$  entsprechen unendlich viele Lösungen seitens der Function  $\Pi_n(r)$ . Daraus folgt, dass das gesamte torsionale Schwingungssystem einer Kugel oder Kugelschale aus zwei Systemen mit je unendlich vielen möglichen Schwingungen besteht. Diese beiden Systeme kommen dadurch zu stande, dass einerseits unendlich viele concentrisch liegende kugelförmige Knotenflächen entstehen können, und andererseits die Kugeloberfläche durch Knotenlinien längs der Parallelkreise in unendlich viele schwingende Zonen zerlegt werden kann, wie sich dies aus der Abhängigkeit der Amplituden von  $r$  und  $\mu$  ergibt.

Die Untersuchung der durch (18) festgelegten Wellen wird den Inhalt eines eigenen Abschnittes bilden.

### 3. Beweis der Identität der $\Pi$ -Functionen mit den $R$ -Functionen von Jaerisch.

Die Definitionsgleichung der  $R$ -Functionen hat die Form<sup>1)</sup>:

$$(26) \quad \frac{d^2 R_n(r)}{d r^2} + \left[ \left( \frac{2\pi p}{c_0} \right)^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right] R_n(r) = 0;$$

1) P. Jaerisch, l. c. p. 55.

sie soll auf eine bei Serret<sup>1)</sup> eingehend behandelte Methode integriert werden. Setzt man

$$(27) \quad R_n(r) = \frac{\psi(r)}{r^n},$$

so erhält man

$$(28) \quad \frac{d^2 \psi(r)}{dr^2} - \frac{2n}{r} \frac{d\psi(r)}{dr} + \left( \frac{2\pi p}{c_0} \right)^2 \psi(r) = 0.$$

Durch Einführung von

$$\psi(r) = e^{i \frac{2\pi p}{c_0} r} \varphi_n(r)$$

ergibt sich

$$\frac{d^2 \varphi_n(r)}{dr^2} + 2 \left[ i \frac{2\pi p}{c_0} - \frac{n}{r} \right] \frac{d\varphi_n(r)}{dr} = 2i \frac{2\pi p n}{c_0} \varphi_n(r) = 0,$$

und hieraus

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi_n(r) = C \left[ 1 + \sum_{k=1}^n \left( -2i \frac{2\pi p}{c_0} \right)^k \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-k+1)}{1 \cdot 2 \dots k \cdot 2n(2n-1)\dots(2n-k+1)} r^k \right]. \end{array} \right.$$

Daher ist

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_n(r) = \frac{C}{r^n} \left[ 1 + \sum_{k=1}^n \left( -2i \frac{2\pi p}{c_0} \right)^k \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. \frac{n(n-1)\dots(n-k+1)}{1 \cdot 2 \dots k \cdot 2n(2n-1)\dots(2n-k+1)} r^k \right] e^{i \frac{2\pi p}{c_0} r}, \end{array} \right.$$

wobei  $C$  eine beliebige Constante darstellt. Ersetzt man

$$e^{i \frac{2\pi p}{c_0} r} \quad \text{durch} \quad \cos \frac{2\pi p}{c_0} r + i \sin \frac{2\pi p}{c_0} r,$$

führt die Multiplication aus und trennt die reellen und die imaginären Glieder, so folgt für  $R_n(r)$  der Ausdruck

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_n(r) = \frac{1}{r^n} \left[ A(X_n^1(x) \sin x - X_n^2(x) \cos x) \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + B(X_n^1(x) \cos x + X_n^2(x) \sin x) \right]. \end{array} \right.$$

1) J. A. Serret, Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung, deutsch bearbeitet von A. Harnack. Bd. 2. 2. Hälfte. p. 225—235. Leipzig 1885.

Hierin sind  $A$  und  $B$  beliebig zu wählende Constanten, ferner, wobei der Kürze wegen

$$\frac{2\pi p}{c_0} r = x$$

gesetzt wurde,  $X_n^1(x)$  und  $X_n^2(x)$  Functionen von der Gestalt:

$$(32 \text{ a}) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_n^1(x) = 1 + (-1)^{\frac{k}{2}} \sum_{k=2, 4, \dots}^{n-1, n} \\ \qquad \qquad \qquad 2^k \frac{n(n-1)\dots(n-k+1)}{1 \cdot 2 \dots k \cdot 2n \cdot (2n-1) \dots (2n-k+1)} x^k, \end{array} \right.$$

$$(32 \text{ b}) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_n^2(x) = (-1)^{\frac{k-1}{2}} \sum_{k=1, 3, \dots}^{n-1, n} \\ \qquad \qquad \qquad 2^k \frac{n(n-1)\dots(n-k+1)}{1 \cdot 2 \dots k \cdot 2n \cdot (2n-1) \dots (2n-k+1)} x^k; \end{array} \right.$$

für ungerade  $n$  ist  $k$  von 2 bis  $n-1$  in dem ersten, von 1 bis  $n$  in dem zweiten Ausdrucke zu setzen, für gerade  $n$  sind die entsprechenden oberen Grenzen  $n$  und  $n-1$ . Man erhält so die beiden particulären Integrale

$$(33 \text{ a}) \quad R_n^1(r) = \frac{1}{r^n} (X_n^1(x) \sin x - X_n^2(x) \cos x),$$

$$(33 \text{ b}) \quad R_n^2(r) = \frac{1}{r^n} (X_n^1(x) \cos x + X_n^2(x) \sin x),$$

eine Lösung, welche bis auf einen constanten Factor mit den von Jaerisch<sup>1)</sup> angegebenen übereinstimmt.

Die Gleichung (26) wird aber auch, wie man sich durch Einsetzen der Ausdrücke (23) und Berücksichtigung der Beziehung (12') überzeugt, auch durch die beiden Functionen  $\Pi_n^1(x)$  und  $\Pi_n^2(x)$  erfüllt, wenn darin ebenfalls

$$\frac{2\pi p}{c_0} r = x$$

gesetzt wird. Man kann daher zusammenfassend schreiben:

$$(34) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 R_n(r)}{d r^2} + \left[ \left( \frac{2\pi p}{c_0} \right)^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right] R_n(r) = 0, \\ \frac{d^2 \Pi_n(r)}{d r^2} + \left[ \left( \frac{2\pi p}{c_0} \right)^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right] \Pi_n(r) = 0. \end{array} \right.$$

1) P. Jaerisch, l. c. p. 57.

Multiplicirt man die erste Gleichung mit  $\Pi_n(r)$ , die zweite mit  $R_n(r)$  und subtrahirt, so folgt

$$(35) \quad \frac{d}{dr} \left[ \frac{d R_n(r)}{d r} \Pi_n(r) - \frac{d \Pi_n(r)}{d r} R_n(r) \right] = 0,$$

also

$$(36) \quad \frac{d R_n(r)}{d r} \Pi_n(r) - \frac{d \Pi_n(r)}{d r} R_n(r) = \text{const.}$$

Ferner sei auf die von Loschmidt<sup>1)</sup> angegebene Recursionsformel

$$(37) \quad X_{n+1}(x) = X_n(x) - \frac{x^2}{(2n-1)(2n+1)} X_{n-1}(x)$$

hingewiesen, welche man auch unmittelbar durch Einsetzen der Functionen  $X_{n-1}(x)$ ,  $X_n(x)$  und  $X_{n+1}(x)$  und Zusammenfassung der Glieder mit der Potenz  $x^2$  nachweisen kann.

Es soll nun zuerst bewiesen werden, dass

$$R_n^1(r) = \Pi_n^1(r)$$

ist. Hierzu muss der Wert der Constanten ermittelt werden, indem man diese Differenz für ein bestimmtes  $r$ , z. B.  $r = 0$ , berechnet.

Man ersieht zunächst aus den Gleichungen (23), dass

$$[\Pi_n^1(r)]_{r=0} = 0, \quad \left[ \frac{d \Pi_n^1(r)}{d r} \right]_{r=0} = 0$$

ist. Entwickelt man ferner  $\sin x$  und  $\cos x$  in ihre Reihen und führt sie in (33a) ein, so folgt sofort, dass  $R_1^1(x)$  und  $R_2^1(x)$  mit der Potenz  $x^2$  beginnen, dass also

$$[R_1^1(r)]_{r=0} = 0, \quad \left[ \frac{d R_1^1(r)}{d r} \right]_{r=0} = 0,$$

$$[R_2^1(r)]_{r=0} = 0, \quad \left[ \frac{d R_2^1(r)}{d r} \right]_{r=0} = 0$$

ist; vermöge der Recursionsformel (37) gilt dann allgemein

$$[R_n^1(r)]_{r=0} = 0, \quad \left[ \frac{d R_n^1(r)}{d r} \right]_{r=0} = 0.$$

1) J. Loschmidt, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 93. Abt. II. p. 438. 1886.

Hieraus ergibt sich, dass die Constante in (36) den Wert 0 besitzt. Es ist also

$$\frac{d R_n^1(r)}{R_n^1(r)} = \frac{d \Pi_n^1(r)}{\Pi_n^1(r)}$$

und somit

$$(38) \quad \Pi_n^1(r) = C R_n^1(r),$$

wobei  $C$  eine noch näher zu bestimmende Constante bedeutet.

Mit Hülfe dieser Gleichung kann des weiteren auch die Identität der Functionen  $\Pi_n^2(r)$  und  $R_n^2(r)$  bewiesen werden.

Es folgt zunächst unter Berücksichtigung des Wertes (17)

$$\left[ \frac{c_n(r)}{c_0} \right]_{\lim r=\infty} = 1$$

$$(39a) \quad \left[ \sin 2\pi p \int_0^r \frac{dr}{c_n(r)} \right]_{\lim r=\infty} = -a \cos(x) \text{ für ungerade } n,$$

$$(39b) \quad \left[ \sin 2\pi p \int_0^r \frac{dr}{c_n(r)} \right]_{\lim r=\infty} = a' \sin(x) \text{ für gerade } n,$$

wobei  $\sin(x)$  und  $\cos(x)$  bestimmte, von dem Werte  $r$  abhängige Zahlen zwischen +1 und -1, sowie  $a$  und  $a'$  leicht aus (32) zu gewinnende Constante darstellen, welche  $C$  enthalten.

Differentiert man (38) nach  $r$ , so ergibt sich nach Einführung der Ausdrücke (28) und (33)

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{c_0 c_n(r)}} \frac{d c_n(r)}{d r} \sin 2\pi p \int_0^r \frac{dr}{c_n(r)} + \frac{2\pi p}{\sqrt{c_0}} \frac{1}{\sqrt{c_n(r)}} \cos 2\pi p \int_0^r \frac{dr}{c_n(r)} \\ &= -\frac{n C}{r^{n+1}} [X_n^1(x) \sin x - X_n^2(x) \cos x] \\ &+ \frac{2\pi p}{c_0} \frac{C}{r^n} \left[ \frac{\partial X_n^1(x)}{\partial x} \sin x - \frac{\partial X_n^2(x)}{\partial x} \cos x \right] \\ &+ \frac{2\pi p}{c_0} \frac{C}{r^n} [X_n^1(x) \cos x + X_n^2(x) \sin x]. \end{aligned}$$

Für  $\lim r = \infty$  folgt hieraus, wenn man die Potenzreihen für  $X_n^1(x)$  und  $X_n^2(x)$  betrachtet,

$$(40\text{a}) \quad \left[ \cos 2 \pi p \int_0^r \frac{dr}{c_n(r)} \right]_{\lim r=\infty} = a \sin(x), \text{ für ungerade } n,$$

$$(40\text{b}) \quad \left[ \cos 2 \pi p \int_0^r \frac{dr}{c_n(r)} \right]_{\lim r=\infty} = a' \cos(x), \text{ für gerade } n.$$

Aus den eben gefundenen Ausdrücken (39) und (40) kann man sofort folgende ableiten:

$$(41\text{a}) \quad [\Pi_n^2(r)]_{\lim r=\infty} = \begin{cases} a \sin(x), & \text{für ungerade } n, \\ a' \cos(x), & \text{für gerade } n. \end{cases}$$

$$(41\text{b}) \quad \left[ \frac{d \Pi_n^2(r)}{dr} \right]_{\lim r=\infty} = \frac{2 \pi p}{c_0} \begin{cases} a \cos(x), & \text{für ungerade } n, \\ -a' \sin(x), & \text{für gerade } n. \end{cases}$$

Aus den Gleichungen (32) und (33) können weiter ohne Schwierigkeit folgende Gleichungen berechnet werden:

$$(42\text{a}) \quad [R_n^2(r)]_{\lim r=\infty} = \begin{cases} a \sin(x), & \text{für ungerade } n, \\ a' \cos(x), & \text{für gerade } n. \end{cases}$$

$$(42\text{b}) \quad \left[ \frac{d R_n^2(r)}{dr} \right]_{\lim r=\infty} = \frac{2 \pi p}{c_0} \begin{cases} a \cos(x), & \text{für ungerade } n, \\ -a' \sin(x), & \text{für gerade } n. \end{cases}$$

Führt man diese Werte in (36) ein, so erhält man, da die Constante wieder Null ist,

$$\frac{d R_n^2(r)}{R_n^2(r)} = \frac{d \Pi_n^2(r)}{\Pi_n^2(r)}$$

und hieraus:

$$(43) \quad \Pi_n^2(r) = D R_n^2(r),$$

wobei  $D$  eine noch zu bestimmende Constante bedeutet.

Quadrirt man (38) und (43) und addirt, so erhält man

$$C^2 R_n^4(r)^2 + D^2 R_n^4(r)^2 = \sqrt{\frac{c_n(r)}{c_0}}.$$

Damit für  $\lim r = \infty$  die rechte Seite gemäss der Gleichung (17) gleich 1 wird, muss nach (32)

$$D = C = \frac{(2n)!}{2^n n!} = 1 \cdot 3 \dots (2n-2)(2n-1)$$

gewählt werden, sodass also die zu beweisenden Identitäten bestehen:

$$(44) \quad \begin{cases} \Pi_n^1(r) = \frac{(2n)!}{2^n n!} R_n^1(r), \\ \Pi_n^2(r) = \frac{(2n)!}{2^n n!} R_n^2(r). \end{cases}$$

Aus den bekannten Integraleigenschaften der Functionen  $R_n(r)$ <sup>1)</sup> und  $\bar{P}_n(\mu)$ <sup>2)</sup>

$$(45a) \quad \int_{r_0}^{r_1} R_n(r, p) R_n(r, p') dr = 0,$$

$$(45b) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_{r_0}^r [R_n(r)]^2 dr = \frac{1}{2 \left( \frac{2\pi p}{c_0} \right)^n} \left[ r \left( \frac{d R_n(r)}{dr} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2r} R_n(r) \right)^n + \frac{4 \left( \frac{2\pi p}{c_0} \right)^n r^2 - (2n+1)^2}{4r} [R_n(r)]^2 \right], \end{array} \right.$$

$$(45c) \quad \int_{-1}^{+1} \bar{P}_n(\mu) \bar{P}_{n'}(\mu) d\mu = 0,$$

$$(45d) \quad \int_{-1}^{+1} [\bar{P}_n(\mu)]^2 d\mu = \frac{2n(n+1)}{2n+1}$$

lässt sich ein bemerkenswerter Satz ableiten. Bildet man nämlich den Ausdruck für die lebendige Kraft der gesamten Schwingung einer Vollkugel, so erhält man, wenn  $\varrho$  die Dichte derselben bedeutet, nach (25):

$$L = \frac{\varrho}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \int_{-1}^{+1} [\bar{P}_n(\mu)]^2 d\mu$$

$$(2\pi p_n^i A_n^i) \int_0^{r_0} 4\pi [\Pi_n^i(r, p_n^i)]^2 dr \cdot \cos^2 2\pi p_n^i t.$$

Hieraus folgt:

Die Schwingungen einer Kugel erfolgen nach einem solchen Gesetze der Functionen ihrer Amplituden, dass die gesamte

1) P. Jaerisch, l. c. p. 58 u. 61.

2) F. Neumann, l. c. p. 79.

lebendige Kraft der Schwingungen gleich ist der Summe der lebendigen Kräfte der einzelnen Teilschwingungen.

Der eben bewiesene Satz gestattet eine beachtenswerte Folgerung vermutungsweise auszusprechen, welche auf der Orthogonalitätseigenschaft der Functionen  $R_n$  (bez. der Bessel'schen Functionen) beruht und außerdem noch vor allem den Kugelfunctionen und der Fourier'schen Reihenentwickelung zu kommt, also Functionen, welche bei den Problemen der Schwingungs- und Wellenbewegung in erster Linie auftreten. Es heisst:

Wenn in einem elastischen Mittel ein stationäres System von stehenden Schwingungen ohne Einwirkung äusserer Kräfte nach dem Gesetze der Superposition besteht, so besitzen die Functionen für die Teilamplituden die Eigenschaft der Orthogonalität, das heisst die Energie der gesamten schwingenden Bewegung ist gleich der Summe der Energien der einzelnen superponirten Teilschwingungen.

Auf eine ähnliche Eigenschaft der Amplituden bei den longitudinalen und transversalen Wellen in einem gleichartigen Mittel, bei den beiden Wellen in einem ungleichartigen (doppelbrechenden) unzusammendrückbaren Mittel, sowie bei Wellen in einem aus gleichartigen Schichten bestehenden Mittel wurde von dem Verfasser dieses Aufsatzes schon früher hingewiesen.<sup>1)</sup>

Was die physikalische Seite dieses Principes betrifft, so ergibt sich dieselbe durch folgende Ueberlegung. Bildet man den Ausdruck für die lebendige Kraft der Gesamtschwingung, so treten neben der Summe der lebendigen Kräfte der Teilschwingungen auch doppelte Producte der Geschwindigkeiten in die Dichte auf, sodass jede Teilschwingung außer ihrer eigenen lebendigen Kraft noch einen sozusagen latenten Anteil zur gesamten lebendigen Kraft beiträgt. Die Grösse dieses Anteiles ist wesentlich von dem Vorhandensein der anderen Teilschwingungen abhängig und darin begründet, dass die Arbeit jeder einzelnen Teilschwingung unter der Wirkung der Summe der Spannkräfte aller Teilschwingungen geleistet wird. Die eben ausgesprochene Folgerung sagt, dass diese doppelten

1) E. Kohl, Monatshefte für Mathematik und Physik 9. p. 223. 1898; 10. p. 360. 1899; 9. p. 154. 1898.

Producte innerhalb des Integrales sich aufheben müssen, dass also das Ausfallen, bez. das Eintreten einer möglichen Teilschwingung nur einen der lebendigen Kraft derselben entsprechenden Betrag weg-, bez. zuführt.

#### 4. Anwendung des Energieprincipes auf die fortschreitende Bewegung.

Die gesamte Energie  $E$  eines schwingenden elastischen Teilchens besteht offenbar aus zwei Teilen, nämlich aus der lebendigen Kraft  $L_t$  des Teilchens, und aus der durch die Verschiebungen geweckten Spannungsenergie  $S_t$ , wobei sich die Zeiger auf die jeweilige Zeit  $t$  beziehen. Gemäss den Gleichungen der Elasticitätstheorie besteht zwischen diesen Grössen folgende Beziehung:

$$(46) \quad E = L_t + S_t = L_{(t=0)} = S_{\left(t=\frac{\tau}{4}\right)} = \text{const.}(\tau), \text{ von } t=0 \text{ bis } \tau,$$

wenn man berücksichtigt, dass zur Zeit Null die lebendige Kraft den grössten Wert und die Spannungsenergie den Wert Null besitzt, während nach einer viertel Schwingungsdauer  $\tau/4$  das umgekehrte stattfindet.

Wenn nun eine Welle, deren Amplitudenkomponenten durch

$$\left. \begin{array}{l} u = U \\ v = V \\ w = W \end{array} \right\} \sin 2\pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{c_n(r)} \right)$$

gegeben sind, mit einer gewissen Geschwindigkeit  $c_n(r)$  als Kugelwelle im Raume fortschreiten soll, so muss offenbar das Integral

$$(47) \quad \int_r^{r+\lambda} 4\pi r^2 (U^2 + V^2 + W^2) dr \quad \left[ \int_r^{r+\lambda} \frac{dr}{c_n(r)} = \text{Schwingungsdauer } \tau \right]$$

einen vom Ausgangspunkte  $r$  unabhängigen Wert besitzen. Dieser Satz wurde bereits von Fresnel in der Form verwendet, dass die lebendige Kraft einer vollständigen ebenen Welle während ihres Fortschreitens ungeändert bleibt. In der

That ist die obige Integralgleichung stets erfüllt, wenn für einen Wellenzug und innerhalb einer Wellenlänge

$$\frac{\varrho}{2} (2 \pi p)^2 \int_r^{r+\lambda} 4 \pi r^2 (U^2 + V^2 + W^2) \cos^2 2 \pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{c_n(r)} \right) dr$$

von dem Ausgangspunkte  $r$  und der Zeit  $t$  unabhängig ist, da dann auch

$$\frac{\varrho}{2} (2 \pi p)^2 \int_r^{r+\lambda} 4 \pi r^2 (U^2 + V^2 + W^2) \cos^2 2 \pi p \left( \left[ t + \frac{n}{2} \right] - \int_0^r \frac{dr}{c_n(r)} \right) dr$$

und somit auch die Summe

$$(47') \quad \frac{\varrho}{2} (2 \pi p)^2 \int_r^{r+\lambda} 4 \pi r^2 (U^2 + V^2 + W^2) dr$$

diese Eigenschaft besitzt.

Man erkennt sofort, dass dies bei der Bewegung von der durch Gleichungen (18) festgelegten Form nicht der Fall ist. Diese Schwingungen besitzen also nicht den Charakter eines seiner ganzen Ausdehnung nach fortschreitenden Wellenzuges. In der That lassen die Gleichungen (17) und (18) erkennen, dass die zwischen den Längen  $r$  und  $r+\lambda$  liegenden Kugelschalen einen mit der Entfernung von der schwingenden Quelle abnehmenden Betrag an Schwingungsenergie enthalten, wobei  $\lambda$  durch

$$(48) \quad \int_r^{r+\lambda} \frac{dr}{c_n(r)} = \tau \quad (\tau = \text{Schwingungsdauer})$$

gegeben ist. Man ersieht dies daraus, weil sowohl die Amplitude als auch die Wellenlänge  $\lambda$  mit steigendem  $r$  abnimmt. Es ist jedoch zu bemerken, dass für sehr grosse Entfernungen von der Quelle die Schwingungsbewegung immer mehr den Charakter einer reinen fortschreitenden Welle annimmt, da sich ihre Amplitudenkomponenten der Gestalt,

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = 0 \\ v = \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}} \\ w = \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}} \end{array} \right\} \frac{1}{r} \sin 2 \pi p \left( t - \frac{r}{c_0} \right)$$

nähern. Man kann dies so ausdrücken, dass jener Teil der Schwingungsenergie, welche durch die Bewegung der Kugel dem Mittel in sehr grosser Entfernung mitgeteilt wird, immer mehr die Eigenschaft besitzt, als wirkliche Welle in demselben fortzuschreiten.

Ferner sei auf einen weiteren Umstand aufmerksam gemacht. Ist in einem Punkte  $r_1$  die Amplitude gleich  $A$ , so wird sie in einem Punkte  $r_2$  durch

$$(50) \quad A' = A \frac{1}{r_2} \sqrt{c_n(r_2)}$$

gegeben. Sie nimmt also, da die Wurzel  $\sqrt{c_n(r)}$  mit wachsendem  $r$  stetig sinkt, ausser dem Factor  $1/r_2$  noch in einem von  $r_2$  und  $n$  abhängigen Verhältnisse ab. Bei den durch (18) festgelegten Schwingungen wird also die Intensität, die durch das Quadrat der Amplitude bestimmt ist, in einem rascheren Verhältnisse mit der Entfernung von der schwingenden Quelle kleiner, als bei den wirklichen Wellen von der Form (49), wo die Abnahme der Intensität mit dem Quadrate des Abstandes von der Quelle erfolgt. Ausserdem ist bei den erstenen Schwingungen diese Abnahme eine Function von  $r_1$  und  $r_2$ , und zwar ist sie in der Umgebung der schwingenden Quelle am grössten.

##### 5. Besprechung der Rechnungsergebnisse.

Zunächst handelt es sich darum, ein Bild von den Bewegungsvorgängen zu gewinnen, welche durch die Formeln (18) gekennzeichnet sind.

Es muss betont werden, dass diese Gleichungen nur die Bedingungen angeben, unter welchen die elastischen Verschiebungen mit den Elasticitätsgleichungen verträglich sind, jedoch über die Art und Weise, wie die Erregung derselben zu stande kommt, keine Aussage machen. Diese Gleichungen besagen, dass in der Nähe der kugelförmigen Quelle Schwingungen stattfinden, welche sich mit rasch abnehmender Ge-

schwindigkeit und Stärke rings um die Kugel ausbreiten; ein Teil derselben hat die Eigenschaft, in grösserer Entfernung mit gleichförmiger Geschwindigkeit so fortzuschreiten, dass seine Intensität mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt. Bloss dieser letztere Teil gibt Veranlassung zu einer eigentlichen Welle, während derjenige Teil, dessen Intensität in grösserem Verhältnisse als mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt, eine ganz eigentümliche Bewegungsform darstellt. Dieselbe lässt sich am besten so kennzeichnen, dass das Mittel in der Nähe der Oberfläche durch die Schwingungen der Kugel gleichsam mitgeschleppt wird, also in der Nähe der Quelle eine Art von Eigenschwingung ausführt, sich demnach wie eine selbständige schwingende Kugelschale verhält. Man kann sich somit die gesamte Bewegung in zwei Teile zerlegt denken, wovon der eine zur Bildung von Wellen Veranlassung giebt, während der andere bewirkt, dass sich rings um die kugelförmige Quelle eine im gleichen Sinne wie diese schwingende Art von Kugelschale ausbildet; diese Kugelschale stellt gleichsam eine aus dem Stoffe des Mittels bestehende Fortsetzung der die Schwingungen aussendenden Quelle dar.

Von diesem Gesichtspunkte aus lassen sich die Schwingungsverhältnisse einer Kugel oder Kugelschale näher verfolgen. Es möge vorausgesetzt werden, dass die Verschiebungen an der Grenze zwischen Kugel und Mittel gleichgross und gleichgerichtet sind, dass demnach das Mittel an der Kugeloberfläche gewissermaassen adhärt. Dann teilt sich die Schwingungsbewegung der Kugel dem Mittel in der Weise mit, dass anfänglich eine grössere Menge von Energie an dasselbe abgegeben wird als später. Man erkennt dies daraus, weil einerseits die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der Nähe der Kugel grösser ist, andererseits, weil die Amplitude und somit die Intensität der Schwingungen mit wachsender Entfernung abnimmt, wie dies aus (17) und (50) hervorgeht. Die Folge davon ist, dass die Kugel während der ersten Schwingungen eine im Verhältnis zu den weiteren Oscillationen bedeutende Dämpfung erfährt. Wenn nach einigen Schwingungen die an der Kugel anliegenden Schichten bereits in Bewegung gesetzt sind, nähert sich die den ferneren Schichten mitgeteilte Bewegung immer mehr dem Charakter einer gewöhnlichen fortschreitenden Welle.

Wenn dieser Zustand einmal erreicht ist, so verliert die Kugel innerhalb einer Schwingungsdauer nur jenen Betrag an Energie, welche der Energie einer Kugelschale des Mittels von der Dicke einer Wellenlänge entspricht.

Der ersterwähnte, mit grosser Dämpfung verlaufende Vorgang entspricht dem *nichtstationären* Anfangszustand, die gleichmässige Aussendung von Wellen dem pahezu *stationären* Schwingungszustand der Kugel.

Diese Verhältnisse sind, wie aus den Gleichungen (17) und (50) folgt, wesentlich von dem Quotienten der Wellenlänge der Schwingung im Mittel und des Kugelhalbmessers abhängig. Hiernach ergeben sich zwei Grenzfälle, wovon der zweite für die vorliegenden Untersuchungen besonders hervorzuheben ist.

I. Wenn der Halbmesser der Kugel  $r_0$  gegen die Wellenlänge  $\lambda$  der von ihr ausgesendeten Schwingungen im Mittel gross ist, so kann die Bewegung nahezu als wirkliche Welle betrachtet werden, da dann  $\lambda/2\pi r_0$  in (17) eine sehr kleine Zahl darstellt. Die Kugelschwingungen pflanzen sich also nach den durch (49) dargestellten Gesetzen hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit und Amplitude fort.

II. Ganz anders gestaltet sich aber die Sache, wenn der Kugelhalbmesser sehr klein gegen die Wellenlänge im Mittel angenommen wird, wie dies bei einem schwingenden Molecul der Fall ist, welches Lichtwellen aussendet. Der Halbmesser  $r_0$  eines solchen ist von der Grössenordnung  $10^{-10}$  cm, die Wellenlänge  $\lambda$  hat beiläufig den Wert  $5 \cdot 10^{-5}$  cm, daher ist der Quotient  $\lambda/2\pi r_0$  eine sehr grosse Zahl für jene Stellen, welche in der Nähe der Kugeloberfläche liegen.

Die Gleichung (50) in Verbindung mit (17) lehrt in diesem Falle, dass die Amplituden mit wachsender Entfernung von der Oberfläche ungemein rasch abnehmen. Das Verhältnis der mit  $r$  multiplizirten Amplituden an der Oberfläche und in grösserer Entfernung beträgt:

für eine Schwingungszahl mit  $n = 1$  nahezu  $\frac{5}{2\pi} \cdot 10^5$ ,

$$\text{, , , , } n=3 \text{, , } 1.8.5.\left(\frac{5}{2\pi}\right)^5 10^{16}, \text{etc.}$$

Für  $n$  wurden nur ungerade Zahlen benutzt, da beim Zusammenstoße zweier Moleküle offenbar nur solche Schwin-

gungen auftreten können, für welche der Aequator der Kugel ein Schwangungsbauch ist.

Hieraus ergiebt sich eine bemerkenswerte Folgerung. Da man, um mit den Voraussetzungen der Elasticitätstheorie in Uebereinstimmung zu bleiben, annehmen muss, dass die Amplituden an der Oberfläche der schwingenden Quelle gegen den Halbmesser derselben nur klein sind, haben dieselben in messbarer Entfernung einen ungemein geringen Wert; in noch höherem Grade gilt dies von der Intensität, welche als Maass des Lichteindruckes anzusehen und durch das Quadrat der Amplitude gegeben ist. Freilich wäre zu bemerken, dass nach einem bekannten psychologischen Satze der Reiz nur dem Logarithmus der Reizungsstärke proportional ist, und dass man ferner die Anzahl der schwingenden Körperchen als überaus gross ansehen muss. Da man aber auch andererseits zu berücksichtigen hat, dass eine Reizschwelle vorhanden ist, unterhalb welcher eine Wahrnehmung überhaupt nicht mehr stattfindet, so erscheint es wohl als sehr unwahrscheinlich, dass Aetherbewegungen von der Gattung, wie sie Schwingungen mit höheren Werten von  $n$  entsprechen würden, überhaupt noch eine Lichtempfindung zu erregen vermögen, man müsste denn eine über alle Vorstellung grosse Empfindlichkeit des Sehorganes voraussetzen.

Wie weit natürlich diese Grenze für  $n$  zu setzen wäre, darüber lässt sich keinerlei begründete Aussage machen.

Ebenso bedeutend sind die Unterschiede in der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Bewegung. Der Einfluss dieser Verschiedenheit in der Nähe der Quelle gegenüber jener in grosser Entfernung ist jedoch im Hinblick auf den Umstand, dass derselbe nur für sehr kleine  $r$  in Betracht kommt, für die Versuche von keinem Belange. Rechnet man z. B. die Zeit  $t$ , welche eine Welle braucht, um von  $r = 0$  bis  $r = r'$  fortzuschreiten, wobei  $r'$  eine sehr grosse Länge bedeutet, so ergiebt sich hierfür

$$t = \int_0^{r'} \frac{dr}{c_n(r)} .$$

Für  $n = l$  liefert dieses Integral wegen der Beziehung

$$c_n(r) = c_0 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda}{2\pi r} \right)^2 \right]$$

den Wert

$$(51) \quad t = \frac{1}{c_0} \int_0^{r'} \frac{dr}{1 + \left( \frac{\lambda}{2\pi r} \right)^2} = \frac{r'}{c_0} - \frac{r}{2\pi} \operatorname{arctg} \frac{2\pi r'}{\lambda},$$

oder nahezu

$$\frac{r'}{c_0} - \frac{r}{4}.$$

Da das erste Glied die Zeitdauer darstellt, welche die Welle bei gleichförmiger Geschwindigkeit zum Zurücklegen des Weges  $r'$  braucht, so ersieht man, dass jede Schwingung um ein viertel Schwingungsdauer rascher an eine weit entfernte Stelle des Raumes gelangt, als wenn sie mit gleichförmiger Geschwindigkeit  $c_0$  fortgeschritten wäre. Natürlich wird dieses Ergänzungsglied desto kleiner, je grösser der Kugelhalbmeß im Vergleich zur Wellenlänge im Mittel ist.

Hieraus ergibt sich eine anfangs erwähnte, zuerst von Gouy aufgestellte Eigenschaft der Fortpflanzung von Kugelwellen. Man denke sich eine Kugelwelle von einer punktförmigen Quelle ausgehen, einen Teil derselben in grösserer Entfernung auf einen Hohlspiegel fallen und von ihm zurückgeworfen. Man erkennt dann aus den durchgeführten Betrachtungen sofort, dass die Strahlen nach ihrem Durchgang durch den Brennpunkt in grösserer Entfernung von demselben einen Phasenverlust von einer halben Wellenlänge der entsprechenden ebenen Welle erfahren haben.

Ein weiterer Punkt betrifft die Dämpfung der schwingenden Moleküle. Dieselbe ist, wie man aus den vorhergehenden Betrachtungen ersieht, während der ersten Schwingungen am bedeutendsten. Da jedoch die Dichte des Aethers als sehr klein vorausgesetzt werden muss, hat sie in Bezug auf die grosse Masse der Kugel wenig Einfluss. Sie wird von Wiedemann für die Natriumlinie auf  $10^8$ <sup>1)</sup>, von Jaumann für die

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 177. 1889.

Wasserstofflinie auf etwa  $6 \cdot 10^{12}$ <sup>1)</sup> geschätzt. Sobald nun einmal in der Umgebung der Kugel eine Kugelschicht von solcher Dicke in Bewegung gesetzt ist, dass sie gegen die Wellenlänge im Mittel eine große Zahl darstellt, (was schon nach einigen Schwingungen der Fall sein wird), besitzt die in der Folge ausgesendete Energie wegen der ungemein raschen Abnahme der Amplituden einen sehr kleinen Wert. Der nunmehr erfolgende Energieverlust der Kugel ist jetzt nur mehr gering, die Kugel schwingt also samt den sie umgebenden Aethermassen nahezu frei und vermag für eine lange Zeit ihren Schwingungszustand zu behalten. Die physikalische Folge wäre ein sehr lang dauerndes Nachleuchten nach Aufhören des Schwingungsimpulses.

Nun ist allerdings zu bemerken, dass bei den Spectraluntersuchungen, namentlich bei Anwendung des elektrischen Fankens, die Moleküle eine grosse Geschwindigkeit besitzen. Die Folge davon ist, dass sie fortwährend in neue Aetherschichten gelangen, in denen sie den anliegenden Aether in die oben beschriebenen Eigenschwingungen versetzen müssen. Die Dämpfung ist also stets eine viel bedeutendere, als wenn die Moleküle ruhen würden. Dennoch würde eine Dämpfung, welche einigermaassen gross ist, unter der Annahme schwingender Moleküle auf nicht unbedeutende Aetherdichten führen.<sup>2)</sup>

Diese Frage, sowie jene nach der Art des ausgesendeten Spectrums soll den Inhalt des nächsten Abschnittes bilden.

1) G. Jaumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaft. zu Wien 103. (II a) p. 321—322. 1894.

2) Die Verbreiterung der Spectrallinien bei sehr grosser Dichte und hohem Drucke, aus welcher auf eine bedeutende Dämpfung geschlossen werden könnte, muss übrigens nicht in einer Zunahme der Dämpfungsfunktion bestehen, da sie in den meisten Fällen eine Verschiebung der Spectrallinien einzuleiten scheint. Wenn man den Standpunkt der Moleculartheorie einnimmt, kann sie ihren Grund auch darin haben, dass die Moleküle bei sehr heftigen Zusammenstössen Deformationen erleiden, sodass neben den eigentlichen Transversalschwingungen noch Deformationsschwingungen auftreten. Würde z. B. eine Kugel durch den Stoß in ein langgestrecktes Rotationsellipsoid deformirt werden, welches wieder in seine frühere Kugelgestalt zurückkehrt, so ist klar, dass die Schwingungszahlen in diesem Falle aus den für diesen Körper geltenden Gleichungen abzuleiten wären, worin aber die Axen solche Functionen der Zeit sind, dass sich das Ellipsoid nach und nach in eine Kugel zurückverwandelt, um

6. Ueber die Art des emittirten Spectrums und über die Dämpfung  
der Schwingungen.

Um eine Vorstellung von dem Charakter der von einer Kugel ausgesendeten Wellenbewegung zu erhalten, soll die Reihe der Schwingungszahlen für  $n = 1$  besprochen werden, da diese nach den Darlegungen des vorigen Abschnittes in erster Linie für die Lichtwahrnehmung von Bedeutung wären. Die Schwingungszahlen ergeben sich nach (25) aus den Wurzeln der Gleichung

$$(52) \quad \operatorname{tg} x_0 = \frac{3x_0}{3 - x_0^2}$$

durch die Beziehung

$$(53) \quad \frac{2\pi p}{c_0} r_0 = x_0, \quad p = \frac{x_0 c_0}{2\pi r_0}.$$

Man denke sich die Curven

$$(54) \quad \begin{cases} y = \operatorname{tg} x \\ y = \frac{3x}{3 - x^2} \end{cases}$$

für die positive  $X$ -Axe construit und zum Schnitte gebracht. Die Abscissen der Schnittpunkte liefern dann die verlangten Werte für  $x_0$ . Die erste Curve besteht aus einer unendlichen Zahl congruenter Aeste, welche zwischen den Geraden

$$x = \frac{2i+1}{2}\pi \quad (i = 0, 1 \dots \infty)$$

---

dann allenfalls in ein breitgedrücktes Rotationsellipsoid überzugehen etc. Man erhielte in diesem Falle eine Fourier'sche Reihenentwickelung einer Function von  $t$ , welche von 0 bis  $\infty$  definiert ist und nach den Jau-mann'schen Entwickelungen eine verbreiterte Spectrallinie liefern würde. Wenn die Deformationen und ihre Schwingungsdauer so gross sind, dass die Transversalschwingungen auf dem Ellipsoide infolge der Dämpfung früher verschwinden, bevor sich dasselbe wieder in eine Kugel zurückverwandelt hat, tritt offenbar eine Verschiebung der Spectrallinien auf. Diese Deformationen brauchen keineswegs eine einigermaassen beträchtliche Grösse zu erreichen, da das Verhältnis der Verbreiterung, bez. der Verschiebung zu der Wellenlänge eine außerordentlich kleine Zahl ist.

Was hier als Beispiel von der Deformation in ein Rotationsellipsoid gesagt wurde, lässt sich natürlich auch auf die Deformation in einen beliebigen anderen Körper übertragen, da sich nur die rechnerischen Verhältnisse hierbei ändern werden, während der Vorgang selbst seinem Wesen nach der gleiche bleibt.

asymptotisch verlaufen; was die zweite Curve betrifft, so besteht sie aus zwei Aesten, wovon der eine durch den Nullpunkt geht und an der Geraden  $x = \sqrt{3}$  asymptotisch nach  $y = \infty$  ansteigt, während der zweite an dieser Geraden mit unendlich grossen negativen  $y$ -Werten beginnt und sich asymptotisch der  $X$ -Axe als Hyperbelast mit der Gleichung  $yx = 3$  nähert. Wenn man sich die beiden Curven (54) construirt denkt, so findet man, dass die Schwingungszahlen durch folgende Ausdrücke gegeben sind:

$$\frac{2\pi r_0}{c_0} p_k = (k + 1)\pi - \epsilon_k, \quad (k = 1, 2, \dots, \infty),$$

wobei die  $\epsilon_k$  positive Grössen  $< \pi/2$  sind, welche mit wachsendem  $x$  rasch gegen Null abnehmen. Für grössere Werte von  $k$  hat man also nahezu die Beziehung

$$p_{k+1} - p_k = \frac{c_0}{2r_0}.$$

Daraus ist zu ersehen, dass das Spectrum zuerst aus mehreren Linien besteht, für welche sich wegen der Transcendenz der Gleichung (52) kein einfaches Bildungsgesetz angeben lässt. Die darauf folgenden Linien bilden eine Reihe von nahezu gleichweit voneinander abstehenden Streifen, deren Abstand von dem Verhältnisse  $c_0$  und  $r_0$  abhängt.

Ein ähnliches Verhalten zeigen übrigens auch die Linien für  $n > 1$ , nur ist das Gebiet der irregulären Streifen ausgedehnter und complicirter.

Es muss erwähnt werden, dass kein Spectrum Linien von diesen einfachen Verhältnissen aufweist. Vom Standpunkte der Moleculartheorie kann dies seinen Grund darin haben, dass die kleinsten schwingenden Teilchen nicht in der Form von Kugeln vorausgesetzt werden dürfen, oder aber auch darin, dass man sich überhaupt ein anderes Bild von der Beschaffenheit dieser kleinsten Teilchen zu machen hat. Es wird diese bereits rein hypothetische Frage im Folgenden kurz berührt werden.

Von Interesse ist schliesslich der Ausdruck für die Dämpfung einer schwingenden Kugel infolge Abgabe von Energie an das umgebende Mittel. Für die vorliegenden Untersuchungen soll der einfache Fall behandelt werden, dass

diese Dämpfung so gering ist, dass die Energie der Kugelschwingungen sich während einer Schwingungsdauer nicht merklich ändert, dass also die Schwingungen als annähernd freie betrachtet werden können. Dies setzt voraus, dass die Schubkräfte von seite des Aethers an der Kugeloberfläche ausserordentlich klein sind. Ferner sollen wegen der früher erwähnten Gründe bloss die Schwingungen für  $n = 1$  untersucht werden. Schliesslich werde angenommen, dass die Dämpfung wegen der fortschreitenden Bewegung der Kugel fortwährend den grossen Betrag des oben erwähnten, nichtstationären Anfangszustandes besitzt. Es sei wiederholt, dass die Dämpfung nach Eintritt des nahezu stationären Schwingungszustandes infolge Aussendens von Wellenenergie klein gegen die eben vorausgesetzte ist.

Die Formeln für die Schwingungen der Kugel sind dann nach (22) durch

$$(55) \quad \begin{cases} (u) = 0, \\ (v) = \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}} \\ (w) = -\frac{y}{\sqrt{y^2 + z^2}} \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \frac{A}{r} \sqrt{1 - \mu^2} \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda_0}{2\pi r}\right)^2} \sin 2\pi p \\ \int_0^r \frac{dr}{c_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda_0}{2\pi r}\right)^2\right]} \sin 2\pi p t, \end{array} \right.$$

jene für die Bewegung des Mittels nach (18) durch

$$(56) \quad \begin{cases} u = 0, \\ v = \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}} \\ w = -\frac{y}{\sqrt{y^2 + z^2}} \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \frac{B}{r} \sqrt{1 - \mu^2} \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda_0'}{2\pi r}\right)^2} \sin 2\pi p \\ \left( t - \int_{r_0}^r \frac{dr}{c_0' \left[1 + \left(\frac{\lambda_0'}{2\pi r}\right)^2\right]} \right). \end{array} \right.$$

während einer Schwingungsdauer gegeben. Hierin bedeutet  $c_0$  und  $\lambda_0$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und die Wellenlänge

einer ebenen Welle in dem Stoffe der Kugel von der Dichte  $\varrho_0$ ,  $c_0'$  und  $\lambda_0'$  die entsprechenden Größen für das Mittel. Es werde vorausgesetzt, dass die Amplituden an der Grenze zwischen Mittel und Kugel gleichgross sind, also die Gleichung besteht

$$(57) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{A}{r_0} \sqrt{1 + \left( \frac{\lambda_0}{2 \pi r_0} \right)^2} \sin 2 \pi p \int_0^{r_0} \frac{dr}{c_0 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_0}{2 \pi r_0} \right)^2 \right]} \\ & = \frac{B}{r_0} \sqrt{1 + \left( \frac{\lambda_0'}{2 \pi r_0} \right)^2}. \end{aligned} \right.$$

Die Energie einer Kugelschwingung mit der Schwingungszahl  $p$  ist nach (47') unter Berücksichtigung von (45 b) durch

$$(58) \quad \left\{ \begin{aligned} E &= \frac{\varrho_0}{2} (2 \pi p)^2 \int_0^{r_0} [(u)^2 + (v)^2 + (w)^2] dx dy dz \\ &= \frac{\varrho_0}{2} (2 \pi p)^2 A^2 2 \pi \int_{-1}^{+1} (1 - \mu^2) d\mu \int_0^{r_0} [\Pi_1^1(r)]^2 dr \\ &= \frac{\varrho_0}{2} (2 \pi p)^2 A^2 \frac{8 \pi}{6 \left( \frac{2 \pi p}{c_0} \right)^2} \left[ r \left( \frac{d \Pi_1^1(r)}{dr} - \frac{\Pi_1^1(r)}{2r} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{4 \left( \frac{2 \pi p}{c_0} \right)^2 r^3 - 9}{4r} [\Pi_1^1(r)]^2 \right]_0^{r_0} \end{aligned} \right.$$

gegeben. Wenn man die Bedingung für eine freie Oberfläche aus (25) in der Form

$$(59) \quad \left| \frac{d \Pi_1^1(r)}{dr} \right|_{r_0} = \frac{2}{r_0} \Pi_1^1(r_0)$$

einführt, so erhält man gemäss (23 a)

$$(58') \quad \left\{ \begin{aligned} E &= \frac{\varrho_0}{2} (2 \pi p)^2 \frac{4}{3} \pi A^2 r_0 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_0}{2 \pi r_0} \right)^2 \right]^3 \\ &\quad \sin^2 2 \pi p \int_0^{r_0} \frac{dr}{c_0 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_0}{2 \pi r} \right)^2 \right]^3}. \end{aligned} \right.$$

Während der Schwingungsdauer  $\tau$  hat sich nun eine gewisse Energiemenge in das Mittel mit der Dichte  $\varrho$  fort-

gepflanzt, welche innerhalb einer Kugelschale mit den Halbmessern  $r_0$  und  $r_0 + \lambda'$  enthalten ist, wobei  $\lambda'$  durch

$$(60) \quad \tau = \int_{r_0}^{r_0 + \lambda'} \frac{dr}{c_0 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_0'}{2\pi r} \right)^2 \right]}$$

bestimmt wird. Diese Energiemenge hat nach (47') den Wert

$$(61) \quad \begin{cases} E' = \frac{\varrho}{2} (2\pi p)^2 2\pi B^2 \int_{-1}^{+1} (1 - \mu^2) d\mu \int_{r_0}^{r_0 + \lambda'} \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_0'}{2\pi r} \right)^2 \right] dr \\ = \frac{\varrho}{2} (2\pi p)^2 \frac{8}{3} \pi B^2 \left[ \lambda' - r_0 + \left( \frac{\lambda_0'}{2\pi} \right)^2 \left( \frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_0 + \lambda'} \right) \right]. \end{cases}$$

Man führe nun die Bedingung ein, dass der Energieverlust der Kugel während  $\tau$  als elastische Energie in dieser Kugelschale vorhanden ist; ferner sei die Abhängigkeit der Dämpfung von der Zeit durch eine Function von der Form  $e^{-\alpha t}$  dargestellt. Dann beträgt der Energieverlust der Kugel während einer Zeit  $\tau = 1/p$  den  $\alpha/p$ -Teil der im Anfange derselben vorhandenen Energie. Man erhält so wegen (57) die Gleichung

$$(62) \quad \frac{\alpha}{p} \varrho_0 r_0 = \frac{2\varrho}{1 + \left( \frac{\lambda_0'}{2\pi r_0} \right)^2} \left[ \lambda' - r_0 + \left( \frac{\lambda_0'}{2\pi} \right)^2 \left( \frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_0 + \lambda'} \right) \right].$$

Wenn der Halbmesser der schwingenden Kugel sehr klein gegen die Wellenlänge im Mittel ist, so ergibt sich annähernd

$$(63) \quad \frac{\varrho}{\varrho_0} = \frac{1}{2} \frac{\alpha}{p}.$$

Führt man die Grössen  $r = 10^{-10}$ ,  $p = 6 \cdot 10^{14}$ , ferner die Dämpfungsconstante nach Wiedemann mit  $\alpha = 10^8$  ein, so folgt für das Verhältnis der Aetherdichte zur Dichte des Körperteilchens der Wert

$$(64) \quad \frac{\varrho}{\varrho_0} = \frac{1}{12 \cdot 10^6}.$$

Bei Einführung des Jaumann'schen Wertes der Dämpfungsconstante ( $\alpha$  etwa  $6 \cdot 10^{12}$ ) ergäbe sich eine noch grössere Zahl, nämlich  $1/2 \cdot 10^2$ . Ebenso würde diese Verhältniszahl wachsen, wenn die Bewegung des schwingenden Teilchens als sehr klein

anzunehmen ist, da dann die obige Voraussetzung, dass die Dämpfung innerhalb jeder Schwingungsdauer den grossen Betrag der anfänglichen Dämpfung besitzt, nicht mehr Geltung hat.

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass man unter der Voraussetzung einer sehr geringen Aetherdichte auf allzu kleine Dämpfungsconstanten gelangt, oder bei einer einigermaassen grösseren Dämpfung auf nicht unbeträchtliche Aetherdichten geführt wird.

Diese Thatsache zeigt, dass die Annahme von homogenen Vollkugeln schwer mit den sonstigen Vorstellungen über Dichte und Elasticität des Aethers zu vereinigen ist. Es mag dies der Grund gewesen sein, dass man die Erregung der Lichtwellen auch auf die Schwingungen von Kugelschalen zurückgeführt hat, welche die kleinsten Körperteilchen wie mit einer Art von Atmosphäre umgeben. Eine Betrachtung der auftretenden Schwingungszahlen würde jedoch sofort zeigen, dass diese Kugelschalen keineswegs als Aetherhüllen angesehen werden dürfen, sondern dass die Grösse  $c_0$  für dieselben sehr klein sein muss, um nicht auf ganz unmögliche Werte für  $p$  zu stossen. Diese Betrachtung führt im Zusammenhange mit der aus dem zeitlichen Verlaufe des Nachleuchtens sich ergebenden Forderung, dass die Dämpfung der schwingenden Körperteilchen als nicht zu klein angenommen werden soll, auf eine eigentümliche Vorstellung über die Beschaffenheit derselben, falls man eben überhaupt die Entstehung der Lichtwellen durch deren Schwingungen annimmt. Man müsste nämlich voraussetzen, dass die kleinsten schwingenden Körperteilchen aus Schichten bestehen, welche gegen den Mittelpunkt hin stetig an Dichte zunehmen; der innerste Kern selbst würde als nahezu starr zu betrachten sein. Man könnte die Moleküle, bez. die Atome, als Staubbälle betrachten, deren Dichte infolge des Wachses der inneren Kräfte gegen den Mittelpunkt hin ausserordentlich zunimmt, sodass der Kern selbst nicht mehr in Schwingungen von nennenswerter Grösse versetzt wird. Dann wäre es immerhin möglich, dass die Dämpfung der Bewegung an den äussersten Schichten nicht unbeträchtlich ist, während gleichzeitig die an das Mittel abgegebene Schwingungsenergie infolge der sehr geringen Dichte dieser, die grössten Amplituden besitzenden Schichten sehr klein ist.

## 7. Untersuchung der longitudinalen Schwingungen.

Obwohl für die hier behandelten Fragen die Untersuchung der longitudinalen Schwingungen von keinem Belange ist, soll der Vervollständigung wegen kurz auf sie eingegangen werden. Ihre Theorie wurde ausser von den oben genannten Forschern von Clebsch<sup>1)</sup> und besonders eingehend von Rayleigh<sup>2)</sup> behandelt.

Man setze eine rein longitudinale Kugelwelle in der Form

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{x}{r} \\ v &= \frac{y}{r} \\ w &= \frac{z}{r} \end{aligned} \right\} U \sin 2 \pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{C(r)} \right)$$

voraus; dann liefern die Elastizitätsgleichungen

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_0^2 \frac{\partial \theta}{\partial x},$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = C_0^2 \frac{\partial \theta}{\partial y},$$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = C_0^2 \frac{\partial \theta}{\partial z}, \quad \left( \theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right),$$

die Beziehungen:

$$\frac{d^2 U}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d U}{dr} - \frac{2}{r^2} U + \left( \frac{2 \pi p}{C_0} \right)^2 U - \frac{(2 \pi p)^2}{[C(r)]^2} U = 0,$$

$$\frac{d U}{dr} + \frac{d r}{r} + \frac{1}{2} \frac{\frac{d r}{dr} \left( \frac{1}{C(r)} \right)}{\frac{1}{C(r)}} = 0,$$

woraus (vgl. Abschnitt 1) folgt:

$$U_1(r) = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{C(r)}{C_0}} \sin 2 \pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{C(r)} \right),$$

$$U_2(r) = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{C(r)}{C_0}} \cos 2 \pi p \left( t - \int_0^r \frac{dr}{C(r)} \right),$$

$$C(r) = C_0 \left[ 1 + \left( \frac{A_0}{2 \pi r} \right)^2 \right], \quad \left( A_0 = \frac{C_0}{p} \right)$$

1) A. Clebsch, Theorie der Elastizität fester Körper, § 19.  
Leipzig 1862.

2) Lord Rayleigh, Die Theorie des Schalles. Deutsche Uebersetzung von Fr. Neesen. XVII. u. XVIII. Capitel. Braunschweig 1880.

oder, wenn man das Integral wirklich ausrechnet,

$$U_1(r) = \frac{1}{r} \left[ \frac{A_0}{2\pi r} \sin 2\pi p \left( t - \frac{r}{C_0} \right) - \cos 2\pi p \left( t - \frac{r}{C_0} \right) \right],$$

$$U_2(r) = \frac{1}{r} \left[ \sin 2\pi p \left( t - \frac{r}{C_0} \right) + \frac{A_0}{2\pi r} \cos 2\pi p \left( t - \frac{r}{C_0} \right) \right].$$

Man erkennt vor allem, dass sich eine longitudinale Welle ebenfalls nicht mit gleichförmiger Geschwindigkeit und in der Weise fortpflanzen kann, dass ihre Intensität verkehrt mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt.

Diese Schwingungen liefern ein besonders klares Bild über die Bewegungsvorgänge an der Grenze zwischen der Oberfläche der Quelle und dem Mittel. Differentiiert man die Elasticitäts-gleichungen der Reihe nach durch  $dx$ ,  $dy$ ,  $dz$  und addiert, so ergiebt sich die bekannte Formel:

$$\frac{d^2 \theta}{dt^2} = C_0 \Delta \theta.$$

Dieser Differentialgleichung wird, wenn man eine rein scalare harmonische Lösung sucht, durch

$$\theta = \frac{1}{r} \sin 2\pi p \left( t - \frac{r}{C_0} \right)$$

genügt. Bildet man die in der Wellenlänge  $A$

$$\text{(wobei } \int_r^{r+A} \frac{dr}{C(r)} = \text{Schwingungszeit } T \text{ ist)}$$

vorhandene gesamte Volumendilatation

$$\begin{aligned} \int_r^{r+A} 4\pi r^2 \theta dr &= 4\pi \left[ \frac{r}{\left( \frac{2\pi p}{C_0} \right)} \cos 2\pi p \left( t - \frac{r}{C_0} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\left( \frac{2\pi p}{C_0} \right)^2} \sin 2\pi p \left( t - \frac{r}{C_0} \right) \right]_r^{r+A}, \end{aligned}$$

so erkennt man, dass sie nur dann verschwindet, wenn  $r$  innerhalb einer Wellenlänge  $A$  als constant zu betrachten, also  $r$

sehr gross gegen  $A$  ist, wenn also die Welle den Charakter einer ebenen Welle annimmt. In der Nähe der schwingenden Quelle ist dies nicht der Fall, das schallleitende Mittel nimmt wie eine mit Eigenschwingungen begabte Fortsetzung der Kugel an den Verdichtungen und Verdünnungen teil. Der früher gebrauchte Ausdruck, dass das Mittel durch die Schwingungen der Quelle in deren Nähe gleichsam mitgeschleppt wird, findet hier seine Bestätigung.

Für die longitudinalen Schwingungen gelten nach dem Gesagten bezüglich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und der Abnahme der Amplituden in der Nähe der Quelle die im Abschnitte 5 gemachten Bemerkungen, jedoch mit gewissen Einschränkungen, welche sich aus den Erregungsbedingungen ergeben.

Zunächst ist klar, dass die tönenden Körper im allgemeinen Wellen aussenden, deren Länge gegen den Halbmesser der als Kugel betrachteten Quelle nicht mehr überaus gross sind. Daher wird sich deren Intensität wohl in höherem Grade verringern, als es das Gesetz der Abnahme mit dem umgekehrten Quadrate der Entfernung verlangen würde, keineswegs aber in dem Maasse, dass die Amplitude der eigentlichen Welle nur einen verschwindend kleinen Bruchteil der an der Oberfläche herrschenden Amplitude darstellt. Man kann nun die Wellenlänge des schallleitenden Mittels dadurch vergrössern, dass man den tönenden Körper z. B. mit einem Gase umgibt, welche den Schall mit grösserer Geschwindigkeit fortpflanzt. In diesem Falle muss gemäss der entwickelten Gleichungen die Intensität des Schalles merklich abnehmen. Diese Erscheinung wurde tatsächlich von Leslie beobachtet und von Stokes rechnerisch verfolgt.<sup>1)</sup>

Was die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles betrifft, so ergiebt sich aus der Gleichung für  $C(r)$ , dass die longitudinalen Wellen in Wirklichkeit um ein Viertel einer Schwingungsdauer rascher an das Ohr gelangen, als wenn sie sich mit der Schallgeschwindigkeit gleichförmig fortgepflanzt hätten. Dieses Vorzeilen übersteigt für die tiefsten hörbaren

---

1) G. G. Stokes, London Philosoph. Transactions 158, p. 447. 1868.

Schwingungen nicht den Unterschied, welcher zwischen den von den verschiedenen Beobachtern gefundenen Schallgeschwindigkeiten besteht; unmittelbare Untersuchungen in dieser Richtung liegen nicht vor, es wäre aber immerhin mittels phonographischer Aufzeichnungen möglich, die Theorie mit den Erfahrungen zu vergleichen. Für einigermaassen höhere Schwingungen sinken diese Abweichungen jedoch wohl unter die unvermeidlichen Fehlerquellen.

Wien, im November 1901.

(Eingegangen 2. December 1901.)

**4. Ueber die Veränderung der elektrischen  
Leitungsfähigkeit eines Pulvers durch Induction;  
von H. Muraoka und T. Tamari.**

Ueber die Leitungsfähigkeit eines Metallpulvers hat Hr. Sundorph<sup>1)</sup> den folgenden Versuch angestellt. In der Fig. 1 sind *A* und *B* zwei Metallstäbe, welche auf einer Glasplatte parallel in einer Entfernung von mehreren Millimetern liegen. Die Stäbe sind mit den Polen eines elektrischen Elementes verbunden. Wenn man zwischen *A* und *B* Eisen- oder Nickelpulver zerstreut, so zeigt das Galvanometer *G* zunächst keine Ablenkung.

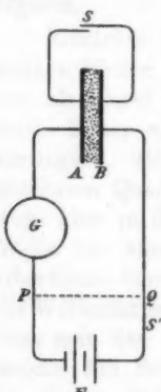


Fig. 1.

Sobald man aber mit dem Schlüssel *S* einen momentanen Schluss gemacht hat, so ist das Pulver ein guter Leiter geworden. Hr. Sundorph schreibt diese Erscheinung der durch den Kurzschluss entstandenen elektromotorischen Kraft zu, durch welche zwischen den Pulverteilchen Funken erzeugt werden, die das Pulver zusammenschmelzen.

Im Folgenden teilen wir einige Experimente mit, welche wir zum weiteren Studium dieser Erscheinung ausgeführt haben. Da Hr. Sundorph nur mit Eisen und Nickel sich beschäftigt hat, so lag noch die Frage offen, ob diese Erscheinung von specifisch magnetischem Charakter sei. Wir wiederholten daher denselben Versuch mit Messingpulver und beobachteten die nämliche Erscheinung. Kohlenpulver zeigte schon vor dem Kurzschluss eine gewisse Leitung, sein Leitungsvermögen wurde durch den Kurzschluss bald kleiner und bald grösser. Frisch getrocknetes Kohlenpulver aber verhielt sich gerade entgegengesetzt, wie ein Metallpulver, indem sein Widerstand durch den Kurzschluss grösser wurde.

1) Th. Sundorph, Wied. Ann. 68. p. 594. 1899.

Um zu sehen, ob die elektromotorische Kraft der Selbstinduction wirklich die Ursache der Erscheinung sei, machten wir den Kurzschluss an der Stelle  $PQ$  anstatt mit dem Schlüssel  $S$  (Fig. 1) und fanden, dass dann die Erscheinung ganz ausbleibt. Brachten wir zwischen  $P$  und  $Q$  einen Henrykasten und machten den Kurzschluss an der Stelle  $S'$ , so wurde das Messingpulver dadurch gutleitend. Wurde aber der Henrykasten mit einer Capacität versehen, so blieb die Erscheinung wieder aus. Hierdurch ist es vielseitig bewiesen, dass die Selbstinduction des Galvanometers die Erscheinung bedingt. Ferner betrachteten wir das Messing- und Kohlenpulver durch ein Mikroskop und beobachteten deutliche Funken bei jedem Kurzschluss. Die Funken traten aber nur beim Oeffnen, niemals beim Schliessen auf. Ob dabei eine Schmelzung der Pulverteilchen eintritt, konnten wir nicht constatiren. Aber nach dem Umstände, dass beim Messing eine Begünstigung, bei der trockenen Kohle eine Zerstörung der Leitung durch den Kurzschluss verursacht wird, kann man vermuten, dass bei jenem eine Schmelzung und bei dieser eine Zerstäubung der Pulverteilchen durch die Funken vor sich geht. Beim Messingpulver kommt es vor, dass durch das einmalige Oeffnen des Kurzschlusses wohl Funken überspringen, aber keine Leitung erfolgt. In diesem Falle treten bei dem nächsten Oeffnen wieder Funken auf. Ist aber die Leitung einmal zu stande gekommen, so giebt ein weiteres Oeffnen keine Funken mehr.

Um diese Erscheinung auch rechnerisch zu verfolgen, untersuchten wir, ob bei den Dimensionen unserer Versuche eine oscillatorische Entladung überhaupt möglich sei. Dazu berechnen wir nach Kirchhoff und Thomson das erste maximale Potential des Condensators. Wir betrachten nämlich die beiden Metallplättchen  $A$  und  $B$  der Fig. 2 (die Metallstäbe  $A$  und  $B$  der Fig. 1 wurden später durch parallele Plättchen ersetzt) samt dem Pulver als einen Condensator. Sei  $C$  die Capacität in elektromagnetischem Maasse,  $R$  und  $L$  der Widerstand und der Coefficient der Selbstinduction des Schliessungskreises  $APQB$ ,  $Q$  die Ladung,

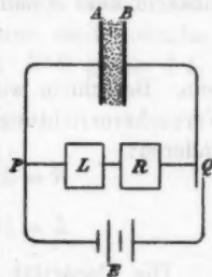


Fig. 2.

$I$  die Stromstärke,  $V$  die Potentialdifferenz an dem Condensator, so gilt für einen Zeitpunkt  $t$ , nachdem der Kurzschluss geöffnet ist, die Gleichung:

$$(1) \quad R I = V - L \frac{dI}{dt}.$$

Da nun

$$(2) \quad \begin{cases} Q = VC, \\ I = -\frac{dQ}{dt} \end{cases}$$

ist, so wird aus (1):

$$-R C \cdot \frac{dV}{dt} = V + L C \frac{d^2V}{dt^2},$$

oder

$$(3) \quad LC \frac{d^2V}{dt^2} + RC \frac{dV}{dt} + V = 0.$$

Die Lösung ist

$$(4) \quad V = A e^{\lambda t} + A' e^{\lambda' t}.$$

Aus (3) und (4) folgt:

$$LC\lambda^2 + RC\lambda + 1 = 0,$$

$$(5) \quad \lambda = -\frac{R}{2L} \pm \sqrt{\frac{R^2 C - 4 L}{2 L^2 C}}.$$

Sollte eine oscillatorische Entladung möglich sein, so muss in dem Ausdrucke (5)

$$R^2 C < 4 L$$

sein. Berechnen wir  $R^2 C$  und  $L$  aus den Dimensionen unserer Versuchsvorrichtungen. Es waren bei einem Versuche unter anderen:

$$R = 250 \text{ Ohm} = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ E.-M.-E.},$$

$$L = 10 \text{ Milli-Henry} = 10^7 \text{ E.-M.-E.}$$

Die Kapazität des Condensators berechneten wir vermutungsweise wie folgt: Bezeichnet  $l$  die Länge,  $b$  die Breite,  $d$  die Distanz der beiden Platten  $A$  und  $B$  (Fig. 2), so ist

$$C = \frac{l \cdot b}{4 \pi d} \cdot K \text{ in E.-S.-E.,}$$

wo  $K$  die Dielektricitätsconstante bedeutet, wenn wir diese Benennung gebrauchen dürfen. Dieselbe schätzen wir auf 100, aus folgender Ueberlegung.

Anstatt den ganzen Zwischenraum zwischen den Metallplättchen  $A$  und  $B$  mit Metallpulver zu füllen, denken wir uns 100 Metallscheibchen hineingelegt, sodass zwischen je zwei Scheibchen eine dünne Luftschicht entsteht, deren Dicke im Durchschnitte etwa  $\frac{1}{100}$  jedes Teiles betragen mag. Jede Luftschicht hat dann eine Dicke von  $\frac{1}{100} \cdot \frac{1}{100}$  von der ganzen Dicke  $d$ . Die Capacität des Condensators ist dann

$$C = \frac{l \cdot b}{4\pi \left( 100 \cdot \frac{d}{10000} \right)} = \frac{l \cdot b}{4\pi d} \cdot 100,$$

sodass die Dielektricitätsconstante  $K$  etwa auf 100 zu schätzen kommt. Diesen Wert nehmen wir als annähernd richtig an. Bei einem Versuche unter anderen waren nun:

$$l = 1,6 \text{ cm}, \quad b = 0,2 \text{ cm}, \quad d = 0,2 \text{ cm},$$

also

$$C = \frac{1,6 \cdot 0,2 \cdot 100}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,2} = 13 \text{ E.-S.-E.} = 14 \cdot 10^{-21} \text{ E.-M.-E.}$$

Daraus bekommen wir

$$R^2 C - 4L = 875 - 4 \cdot 10^7.$$

Hier nach wird der Ausdruck unter dem Wurzelzeichen der Gleichung (5) negativ, und es muss eine oscillatorische Entladung stattfinden. Vernachlässigt man  $R^2 C$  gegen  $4L$ , so wird aus (5):

$$(6) \quad \begin{cases} \lambda = -\frac{R}{2L} + \sqrt{-1} \sqrt{\frac{1}{LC}}, \\ \lambda' = -\frac{R}{2L} - \sqrt{-1} \sqrt{\frac{1}{LC}} \end{cases}$$

und aus (3):

$$(7) \quad V = e^{-\frac{R}{2L} t} \left( A \cos \sqrt{\frac{1}{LC}} t + A' \sin \sqrt{\frac{1}{LC}} t \right).$$

$A$  bestimmt sich aus der Bedingung, dass für  $t=0$ ,  $V_{t=0} = V_0$  ist. Da die Schliessungswiderstände  $\overline{AP}$  und  $\overline{BQ}$  (Fig. 2)

sehr klein sind gegen den Widerstand zwischen  $P$  und  $Q$ , so kann man schreiben:

$$V_0 = - I_0 R,$$

worin  $R$  den Widerstand zwischen  $P$  und  $Q$  bedeutet. Für  $A$  ergibt sich also aus (7):

$$(8) \quad A = - I_0 R.$$

Ferner bestimmt sich  $A'$  wie folgt. Es ist nach (2):

$$I = - \frac{d Q}{d t} = - C \frac{d V}{d t},$$

und aus (7) erhält man

$$\begin{aligned} \frac{d V}{d t} &= - \frac{R}{2L} e^{-\frac{R}{2L}t} \left( A \cos \frac{t}{\sqrt{LC}} + A' \sin \frac{t}{\sqrt{LC}} \right) \\ &\quad + e^{-\frac{R}{2L}t} \left( -A \sin \frac{t}{\sqrt{LC}} + A' \cos \frac{t}{\sqrt{LC}} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{LC}}. \end{aligned}$$

Für  $t = 0$  wird

$$\left( \frac{d V}{d t} \right)_0 = - \frac{R}{2L} A + \frac{A'}{\sqrt{LC}},$$

also

$$I_0 = - C \left( \frac{d V}{d t} \right)_0 = \frac{C R}{2 L} A - \frac{C A'}{\sqrt{LC}},$$

woraus bei Vernachlässigung von  $R^2 C$  gegen  $L$  folgt:

$$(9) \quad A' = - I_0 \sqrt{\frac{L}{C}}.$$

Führt man diese Werte von  $A$  und  $A'$  in (7) ein, so wird

$$(10) \quad V = - I_0 e^{-\frac{R}{2L}t} \left( \sqrt{\frac{L}{C}} \sin \frac{t}{\sqrt{LC}} + R \cos \frac{t}{\sqrt{LC}} \right).$$

Sucht man aus (10) die Bedingung für das Maximum von  $V$ , so erhält man

$$\operatorname{tg} \frac{t}{\sqrt{LC}} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{L}{R^2 C}} = \infty,$$

$$(11) \quad t = \frac{\pi}{2} \sqrt{LC}.$$

Führt man (11) in (10) ein, so erhält man, da

$$e^{-\frac{R}{2L} \cdot t} = 1$$

ist,

$$(12) \quad V_{\max.} = - I_0 \sqrt{\frac{L}{C}}.$$

Die maximale Dichtigkeit ist:

$$(13) \quad D_{\max.} = \frac{Q_{\max.}}{S} = \frac{C \cdot V_{\max.}}{S} = - I_0 \frac{\sqrt{LC}}{S}.$$

Da die Capacität

$$C = \frac{S}{4\pi d} \cdot K$$

ist, so folgt:

$$(14) \quad \begin{cases} D_{\max.} = - I_0 \frac{\sqrt{L}}{S} \sqrt{\frac{S}{4\pi d} K}, \\ = - I_0 \sqrt{\frac{K}{4\pi}} \sqrt{\frac{L}{v}}, \end{cases}$$

wo  $v$  das Volumen des Pulvers bedeutet.

Die Gleichung (14) stellt die maximale Dichtigkeit des Condensators dar. Wenn man nun annimmt, dass die Widerstandsreduktion des Metallpulvers bei einer bestimmten Dicke des Condensators, also bei einer gegebenen Anzahl von elektrisch effectiven Berührungs punkten der Pulverteilchen, mit der maximalen Dichtigkeit des Condensators zunimmt, so folgt aus (14) erstens, dass diese Widerstandsreduction, bei einer bestimmten Dicke des Condensators, mit inducirendem Strom zunimmt, und zweitens, dass dieselbe mit zunehmendem Volumen abnimmt.

Um dies Resultat experimentell zu prüfen, haben wir eine Einrichtung getroffen, welche in der Fig. 3 angedeutet ist.  $A-B$  ist der Condensator mit dem Metallpulver,  $H$  der Henrykasten,  $k$  ein Commutator,  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind Quecksilber-

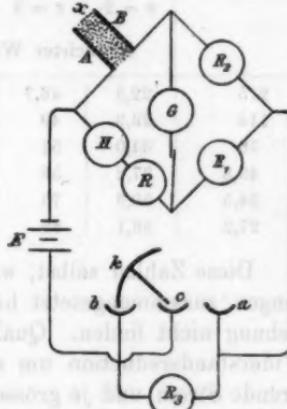


Fig. 3.

näpfchen,  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Widerstandskästen. Zunächst wird  $a$  und  $c$  in Verbindung gesetzt; sobald diese unterbrochen und zugleich  $b$  und  $c$  in Verbindung gesetzt wird, geht der Strom durch den grossen Widerstand  $R_3$ , sodass die Ablesung des Galvanometers  $G$  möglich ist.

Der Widerstand  $x$  des Metallpulvers ist anfänglich sehr gross, nach der Induction reducirt er sich auf eine messbare Grösse. Wird das Pulver geklopft und wieder inducirt, so bekommt man wieder einen Widerstand von ungefähr gleicher Ordnung wie vorher. Wir haben daher das arithmetische Mittel aus mehreren Versuchen genommen. Folgende Tabelle enthält das Resultat aus einer Reihe von Messungen, bei welchen als  $H$  10 Milli-Henry und als  $E$  5 Daniell'sche Elemente gebraucht worden sind. In den letzten Columnen fehlen viele Zahlen, weil die Widerstandsreduktion bei den schwachen inducirenden Strömen nicht mehr möglich war.

Inducirender Strom in Milliampère	$b = 2$	$b = 2$	$b = 2$	$b = 2$	$b = 2$	$b = 2$
	$d = 1$	$d = 4$	$d = 4$	$d = 4$	$d = 8$	$d = 16$
	$l = 1$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 4$	$l = 2$	$l = 2$
	$v = 2$	$v = 8$	$v = 16$	$v = 32$	$v = 32$	$v = 64 \text{ mm}^3$
Reducirter Widerstand des Messingpulvers in Ohm						
215	22,8	46,7	56	—	133	182
114	29,9	49	98	100	190	194
78	34,0	51	99	241	—	—
43,8	37,2	58	100	312	—	—
34,5	50,8	75	—	—	—	—
27,2	86,1	89	—	—	—	—

Diese Zahlen selbst, welche wir als Mittel aus je 20 Messungen zusammengesetzt haben, lassen eine quantitative Beziehung nicht finden. Qualitativ jedoch sieht man, dass die Widerstandsreduktion um so kleiner ist, je kleiner der inducirende Strom und je grösser das Volumen ist, wie die Formel es fordert. Die im ersten Augenblicke paradox erscheinenden Zahlen der vierten und dritten Columnne, dass der reducirete Widerstand bei dem grösseren Querschnitt  $b \cdot l = 2 \cdot 2$  grösser ausfällt, als bei dem kleineren Querschnitt  $b \cdot l = 2 \cdot 1$ , finden nach der Formel (14) ihre Erklärung darin, dass bei der

gleichen Dicke  $d = 4$ , also bei der gleichen elektromotorischen Kraft, das Volumen bei jenem grösser ist, als bei diesem. Die Zahlen 100 und 190 bei gleichem Volumen in der fünften und sechsten Columne stehen mit den obigen nicht in Widerspruch, weil hier die Dicken  $d$  verschieden sind. Im allgemeinen aber ist das Phänomen von recht unregelmässiger Natur, sodass man ein verkehrtes Resultat erhalten kann, wenn man die Tabelle aus einer einzigen Versuchsreihe zusammenstellen wollte.

Kyoto, Physik. Institut der Universität.

(Eingegangen 31. December 1901.)

**5. Ueber radioactive Substanzen;  
von F. Henning.**

(Auszug aus einer Hallenser Dissertation. Mitgeteilt aus dem  
Physikalischen Institut in Halle a. S.)

**I. Ueber die durch Thoroxyd inducirete Aktivität.**

Curie fand<sup>1)</sup>, dass die Eigenschaften der Radiumverbindungen, Luft zu ionisiren und photographisch zu wirken, auch auf alle in der Nähe des Radiumpräparates befindliche Substanzen übertragbar sind. Rutherford machte die entsprechende Beobachtung<sup>2)</sup> bei dem Thoroxyd und es gelang ihm, dünne Drähte unter Anlegung eines kräftigen Potentials sehr stark radioaktiv zu machen.

Auf Anregung von Hrn. Professor Dr. Dorn unternahm ich es, die secundäre Aktivität des Thoroxydes nach einigen Richtungen hin zu untersuchen.

Ich habe Drähte bez. Metallstäbe und Metallplatten activirt. Die Anordnung der Versuche war im allgemeinen folgende:

Das zu activirende Object wurde nach dem Vorgange von Rutherford<sup>3)</sup> zur Kathode gemacht und zusammen mit dem Thoroxyd in eine verschliessbare Messingröhre gebracht. Diese Röhre war stets Anode. Die Aktivität des etwa einen Tag so exponirten Objectes wurde durch seine Fähigkeit, die Luft elektrisch leitend zu machen, gemessen.

In meiner Absicht lag es, die Abhängigkeit der Activirungsintensität von der Oberflächengrösse der activirten Drähte und Metallstäbe festzustellen. Ferner kam es darauf an, die Activirung in verschieden grossen Cylindern vorzunehmen, um, wenn möglich, eine Abhängigkeit vom Activirungsraum zu constatiren.<sup>4)</sup> Weiter liess sich vermuten, dass sich ein

---

1) P. Curie, Compt. rend. 129. p. 714. 1899.

2) E. Rutherford, Phil. Mag. (5) 49. p. 161. 1900.

3) E. Rutherford, l. c. p. 1.

4) Curie hat neuerdings über einen ähnlichen Punkt Versuche angestellt. Compt. rend. 133. p. 931. 1901.

Unterschied herausstellen würde, wenn zur Activirung das Thoroxyd in dünnen oder dicken Schichten zur Verwendung kam, da Hr. Rutherford gezeigt hat<sup>1)</sup>, dass bei dicker Schicht die Emanation (nach Rutherford: Aussendung von Corpuskeln), bei dünner Schicht die Strahlung überwiegt. Zu diesem Zwecke schien es geeigneter, statt der Drähte Metallplatten zu activiren. Weitere Untersuchungen bezogen sich darauf, die Abhängigkeit der Activirungsintensität von der elektrischen Potentialdifferenz festzustellen. Hr. Rutherford hat in dieser Richtung zwar schon Versuche angestellt. Er scheint aber nur Spannungen bis zu 50 Volt benutzt zu haben. Ich habe mit solchen bis zu 300 Volt gearbeitet.

Es wurde sorgfältig vermieden, radioactive Substanzen in das Zimmer, in dem die Messungen der Luftionisation ausgeführt wurden, oder in benachbarte Räume zu bringen.

Die Activirungsbatterie bestand aus 150 Accumulatoren. Im allgemeinen habe ich die Spannungen 2, 4, 50, 100, 200, 300 Volt gewählt. Auch wurden Untersuchungen ohne elektromotorische Kraft angestellt und solche mit der Spannung 1 Volt. In letzterem Falle wurde ein Kalomelelement verwendet.

Vier verschiedenen starke Drähte wurden benutzt. Drei derselben waren aus Messing hergestellt, nur der dünnste aus Platin. Diese Verschiedenheit der Metalle brauchte nach diesbezüglichen Untersuchungen von Rutherford<sup>2)</sup> kein Bedenken zu erregen. Die Drähte hatten folgende Bezeichnungen und Dimensionen:

Bezeichnung	Länge mm	Durchmesser mm	Fläche mm <sup>2</sup>
I	106,2	0,591	197,8
II	109,3	2,385	806,5
III	109,9	8,997	1893
IV	109,5	6,012	2087

Um die Abhängigkeit der Activirungsintensität vom Activirungsraum zu untersuchen, wurden zwei Messingröhren von verschiedenen Dimensionen verwendet. Die kleinere Röhre A

1) E. Rutherford, l. c. p. 1.

2) E. Rutherford, l. c. p. 161.

war 23 cm lang, hatte 4,2 cm Durchmesser und besass einen Rauminhalt von 319 cm<sup>3</sup>. Die grössere Röhre *B* hatte diese Dimensionen: Länge 25 cm, Durchmesser 8 cm, Rauminhalt 1257 cm<sup>3</sup>. *A* war gänzlich cylinderförmig und auf beiden Seiten mit Paraffinstopfen verschliessbar. *B* war auf der einen Seite mit einem Metalldeckel verschliessbar, auf der anderen mit einem Paraffinstopfen vom Querschnitt der Röhre *A*.

In die Messingröhre wurde ein kleiner Metalltrog von 8 cm Länge und 0,9 cm Höhe gestellt, der 3,457 g Thoroxyd, das gleichmässig in ihm verteilt war, enthielt. Der Trog war durch ein doppeltes Metallnetz verschliessbar, damit das gänzlich von Metall umgebene Thoroxyd selber vor der Wirkung der elektrischen Potentialdifferenz geschützt würde, und damit das Hinaustreten feiner Teilchen des Thoroxydes in den Activirungsraum verhindert würde. Die Drähte und Metallstäbe wurden zwecks ihrer Activirung oberhalb der activen Substanz so angebracht, dass ihre Axe von dem erwähnten Drahtnetz einen Abstand von ca. 12 mm hatte. Um dieselbe Entfernung auch bei der Activirung in der weiteren Röhre *B* festzuhalten, durfte der Metalltrog nicht auf den Boden der Röhre gesetzt werden, wie es in *A* geschah, sondern auf ein kleines Drahtgestell, das mit der Röhre in Contact stand und mit dessen Hülfe der geforderte Abstand gerade erreicht wurde.

Die Drähte und Metallstäbe waren so eingerichtet, dass sie auf andere Metallstäbe, die ihrerseits in Paraffinstopfen festsassen, gesteckt werden konnten. Hierdurch war es möglich, die secundäre Aktivität der Drähte allein ohne die der störenden Paraffinstopfen zu messen.

Die Drähte wurden in die Activirungsrohre parallel zur Fläche des Drahtnetzes eingesetzt, und die Röhre fest verschlossen. Der positive Pol der Batterie wurde mit einem an die Messingröhre angelöteten Kupferdraht verbunden, und somit der Messingtrog und die ganze Röhre zur Anode gemacht. Der negative Pol wurde an den zu activirenden Draht geschlossen.

Auf diese Weise wurden die Drähte und Metallstäbe 21 $\frac{1}{4}$  bis 22 Stunden aktivirt, um dann mit Hülfe eines Mascart'schen Quadrantenelektrometers auf ihre Aktivität geprüft zu werden. Bei jeder Ablesung, die mittels Fernrohr und

Scala ausgeführt wurde, wurde die Zeit mit Hülfe von Taschenuhr und Secundenpendel genau berücksichtigt.

Auf das Peinlichste wurde beachtet, äussere elektrische Einflüsse unschädlich zu machen. Die zur Messung notwendigen Apparate standen alle auf Bleiblechen und waren von Metallblechen und Netzen rings umgeben. Das in der Nähe befindliche Fenster wurde 1 m hoch mit Drahtnetz benagelt. Sämtliche Bleche und Netze standen mit der Erde in Verbindung. Ich selbst setzte bei jeder Beobachtung eine Staniolkappe auf, die meine Stirn berührte, um die in den Haaren entstehende Elektricität abzuleiten, und berührte vor jeder Messung eine Erdleitung, um meinen Körper zu entladen.

Die Nadel des Elektrometers wurde mit dem positiven Pol von 100 Latimer-Clarkelementen geladen. Eine zweite gleiche Clarkbatterie stand mit einer isolirten Messingröhre von 25 cm Länge und 4,2 cm Durchmesser in Verbindung. In dieselbe wurde der activirte Draht geführt, wobei zu beachten war, dass nicht elektrische Ladung von der Röhre auf den Draht direct, sondern nur durch die ionisirte Luft übergehen konnte. Deshalb wurde der Stopfen von der geladenen Röhre stets in gewisser Entfernung gehalten. Der activirte Draht wurde mit dem einen Quadrantenpaar (I) verbunden. Das andere Quadrantenpaar (II) wie die äusseren Metallteile des Elektrometers wurden an Erde gelegt. Vor Beginn jeder Beobachtung wurde auch das Quadrantenpaar (I) geerdet. Eine einfache Vorrichtung gestattete dann, vom Platz am Fernrohr aus die Erdleitung plötzlich aufzuheben. Der jetzt erfolgende Ausschlag der Elektrometernadel wurde nach 1 und 2 Minuten beobachtet.

Die Beobachtung zeigte, dass der Ausschlag nicht proportional der Zeit wächst, sondern etwas langsamer. Theoretisch kommt man leicht zu demselben Resultat. Aus 85 verschiedenen Beobachtungen wurde empirisch der Factor bestimmt, durch den man den Ausschlag nach 2 Minuten  $\alpha_2$  und den nach 1 Minute  $\alpha_1$  in Beziehung setzt. Es ergab sich

$$\frac{\alpha_2}{2} = 0,955 \alpha_1.$$

Aus  $\alpha_2$  wurde dann jedesmal  $\alpha_1$  berechnet und mit dem beobachteten  $\alpha_1$  zu einem Mittelwert vereinigt.

Vor jeder Messungsreihe wurde zunächst die Empfindlichkeit des Elektrometers bestimmt, d. h. der Ausschlag für ein Clarkelement. Es wurde constatirt, dass die Empfindlichkeit vom März bis zum Juni 1901, während welcher Zeit die Beobachtungen angestellt wurden, abnahm; diese Abnahme liess sich vollkommen durch die Spannungsänderung der Clarkelemente bei der veränderten Temperatur erklären. Bevor ein activirter Draht gemessen wurde, wurde ein nie (absichtlich) activirter Draht in die Röhre geführt und geprüft, ob die Luft innerhalb der Röhre genügend isolirte. Bei mangelhafter Isolation wurde die Röhre mit Sand und Salzsäure ausgescheuert, um etwa auf ihr befindliche (tertiäre) Activität zu entfernen. Nach der Messung wurden die activirten Drähte in Salzsäure gewaschen und dann in Wasser abgespült, um ihnen so, nach dem Vorgange von Rutherford, die Activität zu nehmen.

Die folgenden Tabellen geben für jeden der vier Drähte und für die benutzten Spannungen die zugehörigen Werte des Ausschlages der Elektrometernadel in Scalenteilen an. Als mittlere Empfindlichkeit (mittlerer Ausschlag für 1 Latimer-Clarkelement), auf die alle Rechnungen bezogen wurden, ist 58,4 angesetzt.

#### I. Activirung im engeren Rohr A.

Draht	Fläche mm <sup>2</sup>	300	200	100	50	4	1	0 Volt
I	197,8	64,0	66,8	65,4	68,8	37,2	15,3	6,4
II	806,5	74,8	66,0	64,1	59,4	44,2	21,0	8,5
III	1898	72,6	69,5	65,1	63,8	47,5	24,4	11,8
IV	2087	65,8	60,6	61,4	64,8	46,8	26,4	12,8

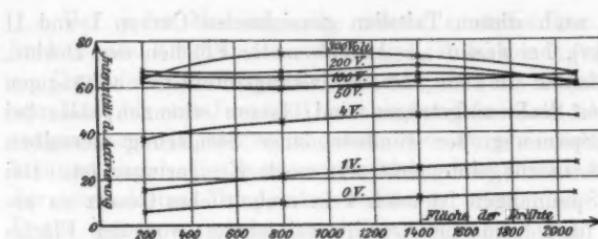
#### II. Activirung im weiteren Rohr B.

Draht	300	200	50	4	0 Volt
I	68,5	70,5	59,8	19,4	5,6
II	71,9	71,5	63,5	26,0	6,5
III	72,2	70,8	58,9	30,4	8,8
IV	78,4	69,5	55,5	33,8	8,2

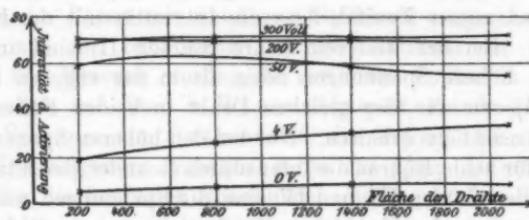
Die nach diesen Tabellen gezeichneten Curven I und II (vgl. Figur), bei denen als Abscissen die Flächen der Drähte, als Ordinaten die von der Activirungsintensität abhängigen Werte der Scala aufgetragen sind, lassen erkennen, dass bei höherer Spannung der Einfluss einer Steigerung derselben auf die Activirungsintensität nur noch ein geringer ist. Bei höheren Spannungen ist auch kein einheitliches Gesetz zu erkennen, nach dem die Activirungsintensität von der Fläche abhängt. Hier scheint vielmehr die Aktivität von der Fläche fast unabhängig zu sein. Bei den geringen Spannungen steht es dagegen ausser Zweifel, dass die Intensität mit der Fläche zunimmt. Bei der weiteren Röhre (Curven II) sind im allgemeinen höhere Spannungen nötig als in der engeren Röhre (Curven I), um für den gleichen Draht in beiden Fällen dieselbe Intensität zu erhalten. Nur bei den höheren Spannungen scheinen für beide Röhren die Intensitäten einander gleich zu sein.

Bei den Curven III und IV sind die Spannungen während der Activirung als Abscissen, die Scalenwerte als Ordinaten aufgetragen. Die Curven geben an, wie sich bei den einzelnen Drähten mit veränderter Spannung die inducirte Aktivität ändert. Diese Curven fallen für verschiedene Drähte sehr nahe zusammen. Für jede Curve wurde daher ein neuer Coordinatenanfang gewählt. Die einzelnen Coordinatenanfänge sind durch eine gerade Linie verbunden. Aus den Zeichnungen ist deutlich, dass mit wachsender Spannung die Intensität der Activirung sich einer Asymptote zu nähern scheint. Bei den Curven III, die sich auf die Activirung in der engeren Röhre beziehen, ist der Krümmungsradius des Mittelstückes der Curven beträchtlich kleiner als bei den Curven IV.

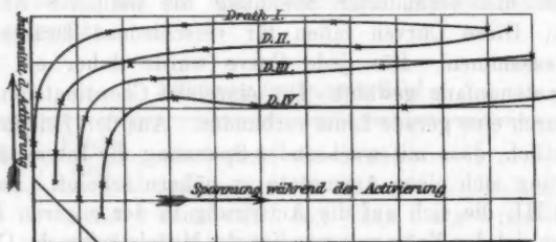
Um einer Erklärung des Activirungsvorganges näher zu kommen, wurde ein Draht wie gewöhnlich activirt, dann auf seine Aktivität geprüft und nun zur Hälfte mit einer scharf anschliessenden Metallhülse bedeckt und wieder auf seine Aktivität geprüft. Unter Berücksichtigung der zwischen den einzelnen Beobachtungen liegenden Zeit zeigte sich, dass der zur Hälfte bedeckte Draht nahezu halb so stark aktiv war als der Draht ohne Hülse. Hieraus folgt also, dass unter den vorhandenen Bedingungen die Aktivität proportional der Fläche ist. Dasselbe ist aber durchaus nicht allgemein der Fall.



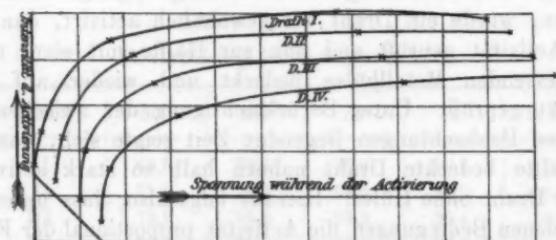
Curven I.



Curven II.



Curven III.



Curven IV.

Man kann wohl annehmen, dass in jedem Augenblick eine gleiche Anzahl von Teilchen (Emanation) aus dem Thoroxyd entsteht und in die Activirungsrohre dringt. Würde man annehmen, dass die Erzeugung der Emanation, wenn die Röhre mit ihr allmählich gesättigt wird, langsamer vor sich geht und schliesslich ganz aufhört, so müssten auch bei geringer oder gar keiner Spannung die gleichen Drähte in den beiden Röhren dieselbe Aktivität aufweisen.<sup>1)</sup> Bei meinen Versuchen ist daselbe nicht der Fall, wie deutlich die Curven für 0 Volt aus den Curvenscharen I und II zeigen. Vielmehr denke ich mir, dass sich bei dem Vorgang der Activirung schliesslich ein Gleichgewichtszustand herausstellt, in dem stets ebenso viel Teilchen verschwinden als neu hinzukommen. Verschwinden können die Teilchen durch Absetzen an den zu activirenden Gegenstand und bei keiner oder nur geringer Spannung auch durch Absetzen an die Wandung der Röhre etc. Ferner scheint die Emanation auch direct in der Luft verschwinden zu können, wie Versuche von Curie<sup>2)</sup> und Dorn<sup>3)</sup> andeuten. Bei geringer Spannung wird die Emanation dem Draht nur mässig genähert und es werden sich um so mehr Teilchen auf dem Draht ansetzen, je grösser seine Fläche ist. Bei starker Spannung scheinen nahezu alle vorhandenen Teilchen möglichst sich der Axe des Drahtes nähern zu wollen. Daher ist hier bei verschiedener Flächengrösse der Drähte und auch bei den verschieden grossen Räumen kein Unterschied zu verspüren. Durch diese Theorie sind sämtliche Beobachtungen zwanglos erklärt.<sup>4)</sup>

Ganz ähnlich wie bei der Activirung der Drähte gestaltete sich der Vorgang bei der Activirung der Metallplatten. Ich benutzte zwei möglichst identische kreisförmige Metallplatten von der Dicke 1 mm und dem Durchmesser 30 mm. Die Platten wurden abwechselnd verwendet und jedesmal nach

1) Nach den neuesten Versuchen von Curie scheint dies erst nach wochenlanger Activirung einzutreten. Compt. rend. 133. p. 931. 1901.

2) P. Curie u. A. Debierne, Compt. rend. 132. p. 768. 1901.

3) E. Dorn, Abhandl. d. naturforschend. Gesellsch. Halle a. S. 1900.

4) Durch Beobachtungsergebnisse von Karl Fehrle, die mir längere Zeit nach Abschluss meiner Arbeit zu Gesicht kamen (Physik. Zeitschr. 3. p. 180. 1902), werden meine Beobachtungen unterstützt.

beendeter Messung durch Salzsäure wieder inaktiv gemacht. Die Activirung wurde in einem eigens hierzu hergestellten Apparat vorgenommen, mit Hülfe dessen es durch Verschieben eines Schälchens möglich war, verschieden dicke Schichten des Thoroxydes zu verwenden, ohne indessen die Entfernung von der Oberfläche das  $\text{ThO}_3$  bis zur Metallplatte (12—13 mm) zu verändern. Das  $\text{ThO}_3$  wurde wieder durch ein feines Messingdrahtnetz bedeckt und die Platte zur Kathode gemacht. Die Dicke der  $\text{ThO}_3$ -Schicht wurde durch Wägen bestimmt. Es wurden die Schichtdicken 0,87 mm, 1,74 mm und 3,48 mm verwendet. Die dünnste Schicht sei mit 1 bezeichnet, die übrigen fortlaufend. Folgende Tabelle gibt dann die Abhängigkeit der Intensität von der Schichtdicke und der Spannung an.

Schicht	800	200	100	50	0 Volt
1	5,6	5,2	6,8	6,0	2,1
2	14,1	13,2	10,4	9,8	3,9
3	25,4	23,4	24,0	15,2	5,4

Die Schichtdicken verhalten sich wie 1 : 2 : 4. Aus dieser Tabelle folgt in erster Näherung, dass die Aktivität der Schichtdicke proportional wächst. Ob, vielleicht besonders bei den geringen Spannungen, die Strahlung einen Teil der Activirung besorgt, ist unwahrscheinlich, aber es ist auch schwer zu entscheiden, da dazu die Beobachtungen mit Hülfe der angewandten Methode nicht genau genug ausgeführt werden können.

## II. Ueber die elektrolytische Leitfähigkeit des radioaktiven Chlorbaryums.

Im Jahre 1900 gelang es dem Ehepaar Curie, ein sehr radioactives Präparat herzustellen, dessen Grundbestandteil Chlorbaryum war. Das Atomgewicht des in diesem Salz enthaltenen Metalles bestimmten sie zu 174.<sup>1)</sup> Damit ist das Atomgewicht des Baryums um mehr als 36 Einheiten übertragen.

1) S. Curie, Compt. rend. 131. p. 382. 1900.

Beim Vergleich der Leitfähigkeiten des activen und des nicht activen Chlorbaryums liess sich infolge dessen auch ein Unterschied vermuten. Auf Anregung von Hrn. Prof. Dorn unternahm ich es, über diesen Punkt Untersuchungen anzustellen.

Leider war es mir nicht möglich, zu einem positiven Resultat zu gelangen; aber dennoch sei es mir gestattet, einen Bericht über meine Untersuchungen und die gewonnenen Erfahrungen mitzuteilen.

Zur Verwendung gelangte actives Chlorbaryum der Aktivität 240 und 1000, das ich von der Société centrale des produits chimiques in Paris bezog. Zum Vergleich wurden Parallelversuche mit nicht activem Chlorbaryum angestellt. Dieses Salz stammte aus der chemischen Fabrik von Hrn. Merck-Darmstadt. Anfangs lag es in meiner Absicht, auch vergleichende Versuche zwischen activem und nicht activem Brombaryum anzustellen. Dies Vorhaben wurde indessen wieder aufgegeben, da das active  $\text{BaBr}_3$  meist mit  $\text{BaCl}_2$  verunreinigt ist und die Reinigung Schwierigkeiten hat.

Es sollten wässrige Lösungen untersucht werden. Die Widerstandsmessung geschah mittels der Wheatstone'schen Brücke unter Verwendung von Wechselstrom und Telephon. Um grössere Genauigkeit zu erreichen, wurde nach dem Vorgang von Kohlrausch der Messdraht mit Vorschaltwiderständen versehen. Brückendraht und Vorschaltwiderstände bestanden aus Platiniridium. Der Messdraht war über eine 1000 mm lange Holzscala gespannt und an den Enden auf Messingschneiden aufgelötet. Er wurde mit Hülfe eines Rheostaten von 10 mal 10 + 9 mal 100 Ohm auf die bekannte Weise calibrirt. Die Correctionen wie der Temperaturcoefficient des Widerstandssatzes wurden durch Vergleich mit Normalwiderständen, die in der Physik.-Techn. Reichsanstalt verificirt waren, festgestellt. Das Auftreten elektrostatischer Ladungen bei Verwendung des Wechselstromes war nicht zu befürchten, da alle Rollen nach Chaperon, der grösste Widerstand ausserdem nach Elsas gewickelt waren. Zur Messung sehr grosser Widerstände, wie die des destillirten Wassers oder des reinen Alkohols, wurden Graphitwiderstände verwendet, deren Wert für jedesmaligen Gebrauch erst mittels Universalwiderstandes und Brückenschaltung bestimmt werden musste.

Um zu sehen, welche Genauigkeit bei der vorhandenen Anordnung in der Widerstandsmessung erreicht werden konnte, wurden genau bekannte Widerstände gemessen und gefunden, dass bei fünf verschiedenen Beobachtungen der mittlere Fehler 0,02 Proc. betrug. Der Maximalfehler belief sich auf 0,06 Proc.

Als Thermostat wurde ein 12—18 Liter haltendes Glasgefäß verwendet, das mit Filz und Stanniol umkleidet war. Es wurde mit Wasser von nahe  $18^{\circ}$  gefüllt. In dem grossen Gefäß hing noch ein kleines, das 250 ccm fasste und in welches das Widerstandsgefäß gesetzt wurde. Um das Auftreten einer Capacität zu verhindern, wurde als Badflüssigkeit ein Nichtleiter verwendet; anfangs flüssiges Paraffin, später Petroleum, sogenanntes Kaiseröl. Das Wasser und Oelbad wurde durch Rührer während der Zeit der Beobachtung bewegt. Um die Temperatur der Lösung sicher zu messen, wurde mit der definitiven Messung der Leitfähigkeit etwa  $\frac{1}{3}$  Stunde nach Einbringen des Widerstandsgefäßes gewartet. Zur Temperaturmessung diente ein Zehntelgradthermometer; dasselbe verglich ich mit einem Normalthermometer.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit wurde hauptsächlich in einem Gefäß mit platinirten Elektroden, das die Capacität  $C = 3,6590$  und die innere Zuleitung  $x = 0,260$  besass, ausgeführt. Ein zweites Gefäß mit platinirten Elektroden, für das  $C = 0,14953$  und  $x = 0,253$  war, wurde wegen seiner kleinen Capacität seltener benutzt. Die Leitfähigkeit des Wassers wurde mit Hülfe eines dritten Gefäßes bestimmt, dessen Elektroden blank waren und das die Capacität 0,0638 besass.

Bei den zur Verwendung gelangenden Substanzen musste grosses Gewicht auf ihre Reinheit gelegt werden. Eine Spectraluntersuchung in der Bunsenflamme ergab, dass alle Chlorbaryumsalze, die ich verwenden wollte, Calcium und Strontium enthielten. Hr. Dr. Berndt fand gelegentlich seiner Untersuchungen über die Spectra von Radium und Polonium<sup>1)</sup>, dass die von mir verwendeten radioaktiven Salze, besonders das von der Aktivität 1000, auch Blei enthielten. In dem Salz von der Aktivität 240 war mit Sicherheit kein Blei zu con-

1) G. Berndt, Physik. Zeitschr. 2. p. 180. 1900.

statiren, auch trat hier auf Schwefelwasserstoff keine Reaction ein. Anfangs kam nur diese schwächere Substanz zur Verwendung. Daher unterliess ich es zunächst, die Salze von Bleiverbindungen zu reinigen und ging nur darauf aus, die Strontium- und Calciumsalze fortzuschaffen. Zu diesem Zwecke wurden die feinzerriebenen Salze etwa 30 Minuten unter Anwendung eines Rückflusskühlers in wenig Alkohol gekocht und dann der Alkohol mit den in Lösung gegangenen Bestandteilen entfernt. Der Alkohol musste natürlich sehr rein sein. Käuflicher 99 proc. Alkohol blieb mindestens 24 Stunden über gebranntem Kalk, später über reinstem gebrannten Marmor, stehen und wurde dann abdestillirt. Der so gewonnene Alkohol war nahezu wasserfrei, seine elektrolytische Leitfähigkeit betrug  $0,28 \cdot 10^{-6}$ . (Als Einheit wird dabei die von Kohlrausch und Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte, definierte zu Grunde gelegt.) Von den Salzen wurde der Rest des Alkohols verdampft und dann die Salze im Luftbad mit Anilinheizung getrocknet. Später bemerkte ich, dass die mit Alkohol behandelten Salze, nachdem sie geeglüht waren, ein schwarzes Aussehen annahmen. Löste ich dann die Salze in Wasser und filtrirte sie, so blieb ein schwarzer kohlenähnlicher Bestandteil auf dem Filter zurück, während das wieder auskrystallisierte Salz weiss wurde und auch nach abermaligem Glühen diese Farbe behielt. Als sich später bei der Verwendung des Salzes von der Aktivität 1000 herausstellte, dass eine Reinigung von Blei auch notwendig wurde, wurde dieses, sowie auch alle anderen Salze mit Schwefelwasserstoff behandelt, um genaue Parallelversuche anstellen zu können. Es mussten dann im ganzen folgende Operationen angestellt werden. Das Salz wurde in destillirtem Wasser gelöst, durch die Lösung (die nicht erwärmt wurde, um keine Glaslösung zu erhalten) wurde längere Zeit Schwefelwasserstoffgas geleitet. Dann wurde die Lösung filtrirt, eingedampft, das Salz fein zerrieben und in Alkohol gekocht. Der Alkohol wurde dann abgegossen, der Rest abgedampft, das Salz geeglüht, gelöst, abermals filtrirt und auskrystallisiert. Bei den letzten Versuchen, die ich anstelle, wurden die Salze nur in Platingefassen abgedampft, um jede Glaslösung unmöglich zu machen, und ferner wurden nur Spirituslampen verwendet, da zu be-

fürchten war, dass die Flammengase des Leuchtgases etwas schweflige Säure enthielten und die Salze verunreinigten. Trotz der grössten angewandten Sorgfalt zeigte sich aber jedesmal bei der zur Messung fertiggestellten Lösung ein geringer Niederschlag, der meist rein weiss und nur bisweilen, wenn nach dem Trocknen im Anilinkessel das Salz selbst schon eine etwas bräunliche Farbe angenommen hatte, gebräunt erschien. Dieser Niederschlag trat meist bei dem activen Salz in grösserer Menge auf, als bei dem nichtactiven Salz.

Das Abwägen des Salzes geschah in der Weise, dass zunächst ein Wägeglas im Anilinkessel 2 Stunden erhitzt und getrocknet und im Exsiccatore abgekühlt wurde. Anfangs wurde ein Exsiccatore mit Schwefelsäure verwendet, später wurde die Schwefelsäure mit Phosphorpentoxyd vertauscht. Das Gläschen wurde dann, indem es natürlich nur mit Lederhandschuhen angefasst wurde, bis auf Zehntel-Milligramm gewogen und nun das Salz hineingethan. Glas und Salz wurden nun ebenso behandelt, wie vorher das Glas allein. Bis zur Gewichtsconstanz wurde erhitzt. Während der Wägung wurde das Glas verschlossen. Später wurde die Wägung mit einem Hülfsglase derart durchgeführt, dass auf beiden Wagschalen möglichst identische und stets gleichmässig behandelte Gefässer gesetzt wurden und somit die während der Wägung sich auf dem trockenen Gefäss etwa niedergeschlagene Feuchtigkeit eliminiert wurde. Die Wägeglässchen wurden auch variiert. Anfangs kamen gewöhnliche käufliche Wägeglässchen zur Verwendung, dann sogenannte Salmiakfläschchen, die sehr leicht waren und eine möglichst kleine Oberfläche besasssen. Zuletzt benutzte ich Wägeglässchen, die speciell zu meinem Zweck aus Jenaer Geräteglas hergestellt wurden.

Die Lösungen wurden alle nach Gewicht hergestellt. Es lag in meiner Absicht, Lösungen der Concentration  $10^3\eta = 0,04$  zu untersuchen. Sämtliche activen und nicht activen Lösungen wurden so hergestellt, dass in Luft gewogen 1 g Salz auf 240,21 g Lösung kam.

Von einer ganzen Reihe von Untersuchungen wichen die Leitfähigkeiten der activen Substanzen vom Durchschnittswerte im Mittel um etwa  $\frac{1}{3}$  Proc. ab. Bei den Lösungen aus nicht activem Salz betrug diese Grösse nur  $\frac{1}{10}$  Proc. Das

liegt zum grossen Teil daran, dass für die activen Lösungen sehr geringe Gewichtsmengen des Salzes (0,3—0,4 g) verwendet wurden.

Die letzten Versuche, zu denen frische Substanzen verwendet wurden und die mit allen nur denkbaren Vorsichtsmassregeln ausgeführt wurden, ergaben diese Leitfähigkeiten:

Activität 1000	Activität 240	Nicht aktiv
$x = 0,003\ 943\ 3$	$x = 0,003\ 941\ 1$	$x = 0,003\ 944\ 7$
	$x = 0,003\ 941\ 5$	$x = 0,003\ 948\ 1$

Setzt man voraus, dass Radium zweiseitig ist und nimmt man sein Atomgewicht zu 274, dem Doppelten von dem des Baryums an, setzt man ferner voraus, dass die Activität des reinen Chlorradiums 100000—150000 Einheiten beträgt, so lässt sich daraus leicht berechnen, dass die Leitfähigkeit der Lösung vom Salze der Activität 1000 um 0,24—0,40 Proc. kleiner sein müsste als die des nicht activen Salzes. Eine derartige Differenz scheint indessen nicht vorhanden zu sein. Man könnte noch geneigt sein anzunehmen, dass sich bei der elektrolytischen Untersuchung zwei Vorgänge entgegenwirken. Durch das höhere Atomgewicht des Radiums muss die Leitfähigkeit vermindert werden, andererseits ist es nicht unwahrscheinlich, dass durch die Gegenwart des Radiums eine Ionisation vielleicht des Lösungsmittels verursacht wird, wodurch die Leitfähigkeit der Lösung wieder verbessert werden würde. In dieser Richtung werden von anderer Seite im Physikalischen Institut zu Halle Untersuchungen angestellt.

Zum Schluss sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dorn für die Anregung und vielfache Unterstützung bei meinen Versuchen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 26. Januar 1902.)

**6. Einige Bemerkungen  
über die Arbeit des Hrn. Wiedeburg zum zweiten  
Hauptsatz der Thermodynamik;  
von K. v. Wesendonck.**

Meine letzte kleine Arbeit<sup>1)</sup> zur Thermodynamik hat wenigstens das Gute gezeitigt, dass der (leider nicht mehr unter den Lebenden weilende) Hr. Prof. Wiedeburg seine Anschauungen über einige Hauptpunkte des vorliegenden Gebietes einer näheren Besprechung unterzog.<sup>2)</sup> Obwohl ein trauriges Geschick weiteren Darlegungen des genannten scharfsinnigen Physikers die Möglichkeit genommen, so mögen mir bei der Wichtigkeit des Gegenstandes doch einige Bemerkungen gestattet sein.

Gegen Hrn. Neumann's Beweisführungen habe ich in der That keine Einwendungen erhoben, glaube aber, dass sich, wenn die Wärmezufuhr zu dem arbeitenden System zunächst lediglich in Leitung besteht, ganz von selbst die von mir vertretene Auffassung ergiebt. Der Wärmeübergang von einem Körper zu einem anderen ist ja nach allen mir bekannten Theorien der kalorischen Leitung ein solcher, dass an den Grenzflächen Temperaturgleichheit herrscht, das ist wohl jedenfalls der allgemeine Fall. Wenn wir also auch ein unbegrenzt grosses Wärmereservoir anwenden, dessen Temperatur trotz Zu- und Abfuhr von Wärme als constant angesehen werden kann, so ist das für die an das arbeitende System grenzenden Schichten<sup>3)</sup> nicht mehr zutreffend. Diese aber sind es gerade, welche als die eigentlichen Wärmequellen für die arbeitenden Substanzen erscheinen, man hat es gleichsam (im allgemeinen wenigstens) mit unendlich vielen Reservoiren zu thun, deren

1) K. v. Wesendonck, Ann. d. Phys. 2, p. 746—756. 1900.

2) O. Wiedeburg, Ann. d. Phys. 5, p. 514—547. 1901.

3) Indem sich z. B. die Grenzschicht abkühlt, giebt sie an das arbeitende System Wärme ab, die nicht die Haupttemperatur des Reservoirs besitzt, und entsprechendes gilt, wenn die Grenzschicht über die Haupttemperatur erhitzt wird.

Temperatur nur unendlich wenig von der Oberfläche der arbeitenden Substanz verschieden ist. Der übrige Teil der Wärmebehälter dient wesentlich nur dazu, die betreffenden einander gleichen Oberflächen und Grenzschichttemperaturen zu erzeugen, er hat mit dem wesentlichen Vorgange bei dem ganzen Kreisprozesse, wie mir scheint, gar nichts zu thun. Eben die erwähnte Grenzschichttemperatur ist es dann aber auch, die in den Nenner des über die Oberfläche sowohl wie den Kreisprozess selbst zu erstreckenden Doppelintegrals

$$\iint \frac{dQ}{T} \equiv 0$$

einzugetragen hat, als die eigentliche Temperatur der directen Wärmequellen. Poincaré's Beweis halte ich allerdings nicht für ganz streng, aber doch entschieden für einen Wahrscheinlichkeitsbeweis zu Gunsten obiger Auffassung.

Bedenken könnte hierbei vielleicht der Umstand erregen, dass es einen sogenannten Temperatursprung in der Lehre von der Wärmeleitung allerdings giebt. Indessen handelt es sich hier wohl nicht um einen absoluten Sprung im streng mathematischen Sinne, *natura non facit saltus*, sondern nur um sehr schnelle Temperaturänderungen. Bei Flüssigkeiten (auch Gasen), denen mittelst geeigneter Bewegungen durch grössere Räume hindurch eine nahe constante Temperatur erteilt wird, müssen doch wohl immer noch eine Uebergangsschicht von sehr geringer Dicke aufweisen, in der eine wenn auch sehr rasche so doch stetige Temperaturänderung statt-hat. „Streng genommen“, sagt Hr. Drude<sup>1)</sup> wohl mit Recht, „giebt es in der Natur keine Unstetigkeiten, zwischen beiden Körpern 1 und 2 muss stets eine Uebergangsschicht vorhanden sein“ etc. Daran dürften auch die Ergebnisse der kinetischen Gastheorie nichts ändern, die genauen Verhältnisse, unter denen die Gasmoleküle auf die Oberfläche der begrenzenden Wände auftreffen, sind dazu wohl lange noch nicht genügend bekannt.<sup>2)</sup> Aber selbst wenn ein solcher absoluter Sprung existierte, würde

1) Lehrbuch der Optik p. 266. Leipzig, Hirzel 1900.

2) Auch dann, wenn bei Gasen ein wirklicher Sprung existierte, würde aber die Temperatur der Grenzschicht im allgemeinen verschieden sein von der Haupttemperatur des Wärmebehälters.

die Anwendung von Clausius Grundsatz auf die Oberflächen-temperaturen des arbeitenden Systems führen. Allerdings kann man von ihm aus auch, wie Hr. Wiedeburg<sup>1)</sup> ganz richtig bemerkt, zu dem Satze gelangen, in dem die Reservoirtemperaturen vorkommen. Auch in diesem Fall gilt ja sicher

$$\int \frac{dQ}{T} \equiv 0,$$

wenn man die von der arbeitenden Substanz aufgenommenen Wärmemengen positiv rechnet. Soll nämlich einer Stelle an deren Oberfläche Wärme mitgetheilt bez. entzogen werden, so muss die Haupttemperatur des Reservoirs höher bez. tiefer sein, als diejenige der betreffenden Stelle. Alle positiven  $dQ$  werden also mit grösseren  $T$ , alle negativen  $dQ$  mit kleineren  $T$  dividirt als bei Einführung der Oberflächentemperaturen. Gilt also in letzterem Falle die Clausius'sche Ungleichung, so besteht diese a fortiori, wenn die Reservoirtemperaturen eingeführt werden.

Jedoch nur die Wärmemengen mit ihren Temperaturen sind notwendig in die Ungleichung einzuführen, welche direct die Zustände und deren Aenderungen in den arbeitenden Körpern bedingen. Die Wärmeübergänge in den Reservoiren haben ja mit der Leistung des Kreisprocesses gar nichts zu thun, wie die Wärme dem arbeitenden System zugeführt wird, ist doch wohl ganz gleichgültig. Ebenso wie Thomson seiner Zeit infolge von Clausius' Betrachtungen seinen Grundsatz einführte, kann man, wie mir scheint, ganz im Sinne von Clausius den Grundsatz aufstellen, die Summe der mit einem Processe notwendig verbundenen Verwandlungswerte dürfe nicht einem einfachen uncompensirten Wärmeübergange von kälteren zu wärmeren Körpern äquivalent sein. Das führt aber dann bei einem Kreisprocesse direct dazu in die Ungleichung

$$\int \int \frac{dQ}{T} \equiv 0$$

die Temperaturen der Oberflächen des arbeitenden Systems einzuführen, weil ja dann nur die von aussen zugeleiteten oder entzogenen Wärmemengen zu berücksichtigen sind. Noch

---

1) O. Wiedeburg l. c. p. 517.

möchte ich auf folgendes aufmerksam machen. Angenommen, es gäbe einen Process, bei dem

$$\int \frac{dQ}{T} \equiv 0$$

wäre, falls man die Grössen unter dem Integrale auf Wärmereservoire bezieht, aber

$$\iint \frac{dQ}{T} > 0$$

Geltung hätte, wenn die betreffenden Grössen den Oberflächen der arbeitenden Substanzen angehören. Dann würde es im allgemeinen stets auch einen gewissen Bereich geben für die Werte  $dQ$  und  $T$ , innerhalb dessen noch immer Werte  $dQ^0$  und  $T^0$  liegen, welche die Ungleichung grösser als Null ergeben. Dann könnte man aber doch wohl in sehr zahlreichen Fällen durch geeignete Anwendung von Reservoiren, die solche Temperaturen  $T^0$  besitzen, es erreichen, dass Wärmemengen, die den  $dQ^0$  angehören, dem arbeitenden System zugeführt würden, man also dann zu einer Ungleichung  $> 0$  gelangte, in der die den  $dQ^0$  entsprechenden  $T^0$  aber nunmehr zu den Reservoiren gehören, was natürlich unzulässig wäre. Die Möglichkeit der Gleichung

$$\iint \frac{dQ}{T} > 0$$

erscheint daher mindestens zweifelhaft. Sind diese letzten Betrachtungen auch kein völlig strenger Beweis, so scheinen sie mir doch sehr entschieden zu Gunsten der Einführung von Oberflächenwerten in die Clausius'sche Ungleichung zu sprechen, mehr wohl noch, wie ich glaube, als Hrn. Poincaré's Ausführungen.

Von der Strahlung ist bisher abgesehen worden, doch meine ich bei meiner früheren Auffassung bleiben zu sollen. Den durch Strahlung den Oberflächen und Körperelementen direct zugeführten unendlich kleinen Wärmemengen  $dQ$  entsprechen die jeweiligen Temperaturen  $T$ , welche das Wärmeaufnehmende Element zur Zeit gerade besitzt. Veränderungen in den arbeitenden Substanzen, die nicht Folge der Erwärmung sind, sondern direct von der Strahlung verursacht werden, sind nach meiner Ansicht als Zufuhr anderweitiger Energie,

nach Analogie von mechanischer Arbeit bez. elektrischer, oder magnetischer Energie zu betrachten. Entsprechendes gilt für Abkühlung des arbeitenden Systems durch Strahlung. Die Energiezufluhr infolge Strahlung ist also eventuell in mehrere Teile zu zerlegen, von denen einer der Wärmeleitung ganz entsprechen kann und allein in der Ungleichung, welche für den Kreisprocess gilt, zu figuriren hat, während die anders gearteten Zufuhren an Energie nicht in diesen Ausdruck eingehen.

Hr. Wiedeburg sagt l. c. p. 523: Um eine Entropievermehrung bei adiabatischen, nicht umkehrbaren Vorgängen zu deduciren, ist unbedingt notwendig, *allerdings auch hinreichend* die Annahme, dass jede durch einen nicht umkehrbaren Vorgang erzeugte Zustandsänderung auch auf umkehrbarem Wege zu erreichen ist. Verfasser hat nun, wie er glaubt, genügend darauf hingewiesen, dass man für die Entropielehre, um sie ganz allgemein anwenden zu können, eine solche Annahme einführen müsse, was bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft allerdings nicht streng als tatsächlich zutreffend nachzuweisen ist. Wurde ja doch auch deshalb die Clausius'sche Ungleichung als der allgemeinste Ausdruck des zweiten Hauptsatzes bezeichnet, und nicht die Lehre von der Zunahme der Entropie.<sup>1)</sup> Andererseits ist aber auch durchaus nicht bewiesen, dass man bei adiabatischen Vorgängen, wie sie von mir etwas näher betrachtet worden sind,<sup>2)</sup> allgemein anzunehmen habe, es führe kein umkehrbarer Weg vom Anfangs- zum Endzustande. Vor allem ist doch durchaus nicht ausgeschlossen, dass man reversible oder nahezu reversible Änderungen findet, die das Geforderte mit solcher Annäherung leisten, dass die nach den Clausius'schen Anschauungen sich ergebende Entropievermehrung noch immer bestehen bleibt.<sup>3)</sup>

Bei Gasen und Dämpfen wie bei homogenen ungemischten Flüssigkeiten, wo irreversible chemische Änderungen und Allotropieen durchaus nicht immer zu erwarten, erscheint solches doch wohl ohne weitere Hülfshypothesen annehmbar,

1) Man vgl. Ann. d. Phys. 2. p. 754. 1900; Wied. Ann. 69. p. 825. 1899.

2) K. v. Wesendonck, Ann. d. Phys. 2. p. 748—754. 1900.

3) Bekanntlich kann man eine Entropieänderung als obere Grenze des  $\int dQ/T$  ansehen.

wenigstens bei Druck- und Temperaturänderungen, die innerhalb gewisser Grenzen verbleiben. Hier sei noch eben auf Betrachtungen, die Clausius bei Gelegenheit seiner Dampfmaschinentheorie angestellt, hingewiesen, durch welche er bei Maschinen, die mit gewissen Unvollkommenheiten behaftet sind, die Arbeit durch ein sogenanntes Subtractionsverfahren bestimmt. Das Problem ist allgemeiner als das von mir nach Zeuner berechnete (l. c. p. 750); leider ist mir nicht bekannt, ob Clausius' Ausführungen empirische Bestätigung gefunden haben. Demnach findet sich für die Arbeit<sup>1)</sup>

$$W = Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} - T_0 N^2,$$

wo die Glieder

$$Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T}$$

das Maximum der Arbeit darstellen, welches dem Falle entspricht, in dem der Kreisprocess umkehrbar, während das Product  $T_0 N$  den Arbeitsverlust ergibt, der von den Unvollkommenheiten herrührt, welche die Nichtumkehrbarkeit des Kreisprocesses bewirkt. Bei der Berechnung von  $N$ , die Clausius für den Einfluss des schädlichen Raumes durchführt, wird nun der adiabatisch irreversibel angenommene Zufluss in den Dampfcylinder durch umkehrbare Vorgänge zu einem Kreisprocess ergänzt und dann

$$\int \frac{dQ}{T} = -N$$

für diesen berechnet. Es ergibt sich der Arbeitsverlust wie die Gesamtarbeit  $W'$  in Uebereinstimmung mit den direct berechneten Werten dieser Grössen. Auf dieselbe Weise, heisst es dann weiter (l. c. p. 306), kann man auch den durch unvollständige Expansion entstandenen Arbeitsverlust in Abzug bringen, und erhält dasselbe Resultat, wie bei directer Be-

1) R. Clausius, Mechan. Wärmetheorie 1. p. 304. 1876.

2)  $T_0$  ist die Condensatortemperatur,  $Q_0$  die entsprechende Wärmemenge,  $Q$ , die Summe aller sonst zugeführten und entzogenen Wärmemengen.

rechnung. Wäre  $N = 0$ , so fände sich ja nach Clausius für einen adiabatisch irreversiblen Process das Arbeitsmaximum wie bei einem völlig umkehrbaren Kreise. Es wäre jedenfalls interessant zu wissen, wie weit die Erfahrungen der Techniker eine Entscheidung über diese Fragen zu gewähren vermögen. So viel ich weiss, liegt keinerlei Grund vor,  $N = 0$  annehmen zu müssen.

Es scheint mir vielmehr, dass, um die Vermehrung der Entropie abzulehnen, man bei den genannten Aggregatzuständen ungerechtfertigte Annahmen über die Veränderungen, denen die arbeitenden Substanzen unterliegen, zu machen hat, nicht umgekehrt. Bei festen Körpern treten allerdings leicht Complicationen ein infolge von Nachwirkungen und dauernden Aenderungen der Substanz. Aber andererseits scheinen doch auch rein elastische Deformationen mit grosser Annäherung einzutreten<sup>1)</sup>, und Spring<sup>2)</sup> hat sogar gezeigt, dass bei festen Substanzen in ihrer dichtesten Modification, wenn sie am Fliessen gehindert werden, die Elasticität bei Compression eine praktisch unbegrenzte ist. Man kann sich also auch hier sehr wohl Processe ausgeführt denken, bei denen man durch eine irreversible Aenderung so nahe zu demselben Resultate wie durch einen umkehrbaren Process gelangt, dass die Vermehrung der Entropie auch noch bestehen bleibt. Zwei sonst gleichen, aber verschieden warmen Körpern sei z. B. nur ein sehr langsamer Temperaturausgleich gestattet, etwa indem die Berührung nur an einer sehr eng begrenzten Stelle stattfindet. Haben sie dann gleiche Temperatur angenommen und sind Wärmeabgaben nach aussen ausgeschlossen, so dürfte der so eingetretene Endzustand sich in sehr zahlreichen Fällen kaum angebar von demjenigen unterscheiden, den man der Berechnung der Entropieänderung zu Grunde legt. Besonders bei chemisch einfachen, homogenen isotropen Stoffen erscheint eine solche Annahme ganz unbedenklich, wenn man mit möglichst stabilen Modificationen und nicht zu grossen Temperaturintervallen operirt. Zunächst kam es ja nur darauf an,

1) Man vgl.: A. Mesnager, Rapports du Congrès international de phys. p 348 u. 350. Paris 1900.

2) W. Spring, Rapports du Congrès international de phys. p. 404 u. 405. Paris 1900.

nachzuweisen, dass in einigen wirklich vorkommenden Fällen adiabatischer irreversibler Processe, die uncompensirte Verwandlung (*N* nach Clausius) in der That von Null verschieden ist, und dieses Ziel sehe ich noch immer als erreicht an. Wie bekannt, hat sich auch Hr. Duhem wiederholt sehr eingehend mit den Abweichungen vom regulären Verhalten (wenn man sich kurz so ausdrücken darf) der Materie beschäftigt, ohne das Princip der Vermehrung der Entropie fallen zu lassen. Die Bedeutung des Carnot'schen Proesses für die Wärmelehre, weil das Arbeitsmaximum ergebend, steht wohl fest. Dann ist aber die Betrachtung umkehrbarer Vorgänge und damit die Gleichung

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

und weiter die Entropie als eine durch die *jeweiligen Zustandsvariabeln eindeutig gegebenen Grösse*, eine kaum abzuweisende Folge davon. Man wird eine derartige eindeutig bestimmte Grösse wohl schwerlich für eine andere solche aufgeben wollen, die auch noch durch die Art der Zustandsänderungen mitbestimmt ist<sup>1)</sup>), wenigstens nicht ohne ganz zwingende Gründe, wie sie zur Zeit doch wohl noch nicht vorliegen. Wie schon früher erwähnt, mag es ja nicht ohne Interesse und Bedeutung sein, das Gebiet der nicht umkehrbaren Vorgänge von anderen Gesichtspunkten aus zu betrachten, als dies in der alten Entropielehre geschieht, die aber deshalb doch noch lange nicht aufzugeben wäre.

---

1) O. Wiedeburg, l. c. p. 524, 521, 543.

(Eingegangen 8. Januar 1902.)

**7. Nachweis elektrischer Schwingungen in Spulen;  
von Emil Lüdin.**

Zur Erzeugung elektrischer Schwingungen benutzt man nach Hertz<sup>1)</sup> gewöhnlich Funkenentladungen. Man erhält aber ebenfalls elektrische Schwingungen, wenn einfach in einem Stromkreise, in welchem sich eine Spule mit genügender Windungszahl befindet, ein Strom geschlossen oder unterbrochen wird. Dies ergibt sich auch durch die Rechnung, sobald man annimmt, dass die Spule Capacität besitzt. Wir haben dann gleichsam einen Condensator und können das Schliessen und Oeffnen des Stromes mit dem Laden bez. Entladen eines Condensators vergleichen. Die Ladung und Entladung eines aus Capacität, Widerstand und Selbstinduction bestehenden Systems können aber periodisch oder aperiodisch

sein, es hängt dies nur vom Verhältnis der drei genannten Grössen ab.

Diese Schwingungen lassen sich mit Hülfe eines Cohärs nachweisen. Es seien in Fig. 1: *A* die Spule, *C* der Cohärer, *B* die Batterie und *S* ein Stromschlüssel. Wird nun der Strom geschlossen oder geöffnet, so sinkt infolge der elektrischen

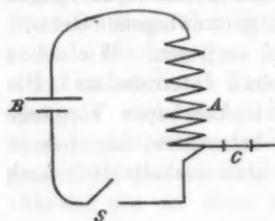


Fig. 1.

Schwingungen der Widerstand des Cohärs. Die Wirkung ist beim Oeffnen stärker als beim Schliessen.

Zu den Versuchen benutzte ich eine Spule ohne Eisenkern, welche in fünf Stufen gewickelt war. Es kamen jedoch nur zwei Windungszahlen zur Verwendung; dabei galten folgende Werte:

Windungszahl	592	2823
Widerstand	1,48 Ohm	12,35 Ohm
Selbstinductionscoefficient	0,014 Henry	0,116 Henry
Capacität	?	?

1) H. Hertz, Wied. Ann. 31. p. 421. 1887.

Vorerst wurde untersucht, welche Potentialdifferenz bez. Stromstärke nötig ist, um genügend starke Schwingungen zu erzeugen. Als Maass für die Stärke derselben kann der Widerstand des Cohärsers genommen werden; je stärker die Schwingungen sind, um so geringer wird derselbe.

Der Widerstand wurde in einfacher Weise dadurch ermittelt, dass man den Cohärer mit einem geachten Galvanometer in einen Stromkreis von constanter elektromotorischer Kraft einschaltete. Aus dem Galvanometerausschlag erhält man dann direct den gesuchten Widerstand. Es ist nun nicht zu erwarten, dass unter sonst gleichen Umständen der Widerstand des Cohärsers immer derselbe wird; d. h. das Galvanometer genau denselben Ausschlag giebt; das Richten der Feilspäne hängt eben auch von anderen Factoren ab. Es wurde deshalb jeder Versuch zehnmal wiederholt und das Mittel aus den einzelnen Beobachtungen gerechnet. Fig. 2 giebt uns die Abhängigkeit des Widerstandes des Cohärsers von der Stromstärke. Bei Curve I wurden 592 Windungen, bei den Curven II und III die ganze Spule, d. h. 2823 Windungen benutzt. Curve III wurde ferner mit einem empfindlicheren Cohärer aufgenommen.

Aus Fig. 2 ergiebt sich, dass bei Anwendung von 592 Windungen eine Stromstärke von etwa 0,6—1 Amp. nötig ist, um den Cohärer gut zu richten, bei 2823 Windungen genügen 0,2—0,8 Amp., je nach dem Cohärer. Um in jedem Falle eine sichere Wirkung zu haben, so wurden alle folgenden Versuche mit einer Stromstärke von ca. 1 Amp. ausgeführt. Bei der grossen Windungszahl beginnt auch die erste Einwirkung auf den Cohärer bei einer kleineren Stromstärke. Während bei 592 Windungen eine Stromstärke von 0,15 Amp. erforderlich ist, braucht es bei 2823 Windungen nur 0,03 Amp. Bei dem empfindlicheren Cohärer (Curve III) sank der Widerstand schon bei 0,01 Amp. auf 131 Ohm und erreichte bei

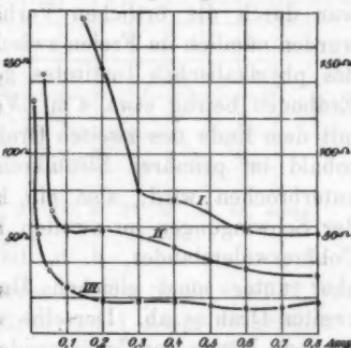


Fig. 2.

0,6 Amp. die untere Grenze von 12 Ohm. Bei allen Versuchen ist der Verlauf der Curve ungefähr derselbe; sobald die Wirkung einsetzt, kommt sie beinahe sofort zur vollen Stärke. Mit wachsender Stromstärke nimmt sie dann wieder ab, d. h. der Cohärentwiderstand wird wieder grösser. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der zunehmenden Funkenbildung an der Unterbrechungsstelle. Um über diese Frage näheren Aufschluss zu erhalten, sind weitere Versuche nötig.

Legt man an der Spule in Fig. 1 statt des Cohärente *C* einen Draht an, so geben diese Schwingungen in demselben zu stehenden Wellen Veranlassung, deren Wellenlängen von den Constanten der Spule und der Länge des Drahtes abhängig sind. Man kann diese Wellen in folgender Weise zeigen und auch messen. Spannt man einen zweiten Draht parallel zum ersten, so entstehen in demselben durch Resonanz dieselben Schwingungen. Die Drähte waren 41 m lang, ihr Abstand 30 cm. Die Länge war durch die örtlichen Verhältnisse gegeben. Die Drähte wurden nämlich im Freien zwischen den vorspringenden Flügeln des physikalischen Institutes gespannt. Die Höhe über dem Erdboden betrug etwa 4 m. Verbindet man nun den Cohärente mit dem Ende des zweiten Drahtes, so sinkt sein Widerstand, sobald im primären Stromkreis der Strom geschlossen oder unterbrochen wird, also ein Beweis für das Vorhandensein der Schwingungen im zweiten Draht. Die Verminderung des Cohärentwiderstandes, d. h. die Stärke der Resonanz, hängt aber unter sonst gleichen Umständen von der Länge des zweiten Drahtes ab. Derselbe wurde um je 2 m verkürzt und für jede Länge der Cohärentwiderstand in bekannter Weise gemessen. Derselbe variiert zwischen 1200 Ohm und 100 Ohm. Die Versuchsergebnisse sind in der gestrichelten Curve der Fig. 3 wiedergegeben. Als Abscissen sind die Drahtlängen und als Ordinaten die zugehörigen beobachteten Cohärentwiderstände aufgetragen.

Man erkennt in der Figur Maxima und Minima, entsprechend den Knoten und Bäuchen stehender Wellen. Die Maxima entsprechen den Drahtlängen 8, 31 und 41 m, die Minima den Drahtlängen 0, 19 und 36 m. Misst man die Abstände zwischen je zwei Knoten und je zwei Bäuchen, so erhält man angenähert für die halbe Wellenlänge 18 m. Um

dieser Wellenlänge von 36 m die Drahtlänge anzupassen, wurden beide Drähte auf 45 m verlängert, und die Versuche wiederholt. Die punktierte und die ausgezogene Curve stellen die neuen Resultate dar. Die punktierte Curve wurde mit demselben, die ausgezogene mit einem anderen Cohärer aufgenommen. Bei der dritten Versuchsreihe wurde ferner der Draht um je 3 m verkürzt. Bei den neuen Curven tritt nun das Minimum bei 36 m sehr deutlich hervor. Dies bestätigt uns die Vermutung, dass die Länge von 45 m für die vorliegenden Bedingungen die günstigste ist, und man erhält somit als Wellenlänge der elektrischen Schwingungen 36 m.

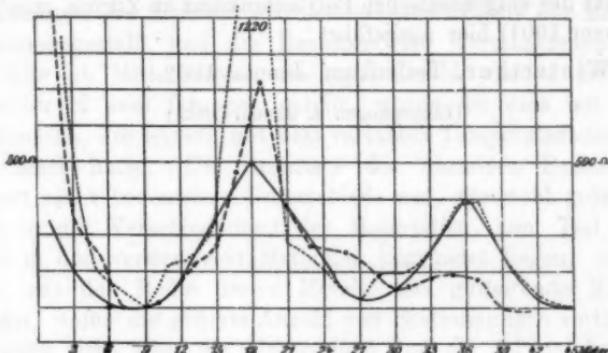


Fig. 3.

Die beschriebenen Versuche wurden mit der Spule von 572 Windungen und bei einer Stromstärke von 1 Amp. ausgeführt.

Solche elektrische Schwingungen pflanzen sich in oder längs eines Drahtes sehr weit fort. Auch hierüber wurden Versuche angestellt. Ich spannte zu diesem Zwecke im Freien etwa 2 m über der Erde einen Draht und legte an einem Ende die Spule und am anderen den Cohärer an. Ist der Draht blank, so lassen sich bei 592 Windungen die Schwingungen bis auf eine Entfernung von 200 m nachweisen, bei 2832 Windungen sogar bis auf 700 m. Ersetzt man den blanken Draht durch einen umspinnenden, so hört die Wirkung schon bei 120 bez. 150 m auf.

Diese Untersuchungen geben uns auch eine Erklärung der Störungen, welche bei der Marconi-Telegraphie auf der

Empfängerstation auftreten. Dieselben bestehen darin, dass beim Arbeiten des Rasselwerkes oder des Morseapparates der Cohärer stets von neuem gerichtet wird. Man schreibt diese Störungen gewöhnlich den Funkchen zu, welche bei den Contactunterbrechungen entstehen und man hat dieselben dadurch gehoben, dass man verschiedene Nebenschlüsse zum Teil mit hohen Widerständen dem Klopfwerk und dem Morseapparat angelegt hat.

Die Versuche, über welche in den Mitteilungen der naturwissenschaftlichen Gesellschaft Winterthur ausführlich berichtet werden wird, wurden zum Teil (Sommer 1900) im physikalischen Institut des eidgenössischen Polytechnikums zu Zürich, zum Teil (Sommer 1901) hier ausgeführt.

Winterthur, Technikum, Januar 1902.

(Eingegangen 4. Januar 1902.)

**8. Wärmeleitfähigkeits des Kupfers, aus dem stationären und variablen Temperaturzustand bestimmt, und Wärmefluss in einer durch Kühlwasser bespülten Endfläche eines Wärmeleiters;**  
**von W. Schaufelberger.**

L. Holborn und W. Wien<sup>1)</sup> haben in der Zeitschrift für deutsche Ingenieure das umfangreiche Material von Bestimmungen des inneren Wärmeleitungsvermögens der Metalle zusammengestellt und die Resultate der verschiedenen Beobachter zu Mittelwerten vereinigt. Dabei wurden die Beobachter in zwei Gruppen geteilt, wovon die eine mit dem stationären, die andere mit dem variablen Temperaturzustande gearbeitet hatte. Die Resultate der einzelnen Beobachter weisen recht bedeutende Unterschiede auf, die wohl grössten Teils in der Verschiedenheit der Materialien, zum Teil aber auch in den verwendeten Methoden begründet liegen. Greift man aus der Reihe dieser Metalle das gutleitende Kupfer heraus, wofür die grösste Anzahl von Bestimmungen vorliegen, so zeigt sich, dass ein Unterschied von ca. 5 Proc. besteht zwischen den Mittelwerten des Wärmeleitungsvermögens, die sich aus den Beobachtungen bei stationärem und variabilem Temperaturzustand ergeben haben in dem Sinne, dass der erstere Mittelwert grösser ist. Wenn auch, in Anbetracht der grossen Unterschiede in den Resultaten der einzelnen Beobachter, diesem Betrag kein zu grosses Gewicht beigelegt werden darf, so verdient er doch der Beachtung und macht es wünschenswert, dass für dasselbe Material das Leitungsvermögen nach zwei verschiedenen Methoden untersucht wird, wovon die eine den stationären, die andere den variablen Temperaturzustand benutzt. Dies ist in der vorliegenden Arbeit unter Benutzung von reinem Kupfer geschehen. Den Anlass zur Arbeit gab die Wahrnehmung, dass Versuche mit Benutzung der ver-

1) L. Holborn u. W. Wien, Zeitschrift für Deutsche Ingenieure 40. p. 45. 1896.

schiedenen Temperaturzustände zu sehr beträchtlich abweichenden Resultaten führten. Als nach dem Grund dieser Abweichungen gesucht wurde, zeigte sich, dass das Resultat und damit die Brauchbarkeit einer Methode sehr wesentlich davon abhängig ist, was für Voraussetzungen man macht über die Vorgänge in den Grenzflächen des Leiters, wenn diese, wie das sehr häufig vorkommt, z. B. durch einen Wasserstrahl gekühlt werden.

Es darf wohl allgemein angenommen werden, dass der grösste Teil des Fehlers, der in der verwendeten Methode begründet liegt, seine Ursache darin hat, dass die tatsächlich in der Grenzfläche vorherrschenden Verhältnisse von den in der Methode angenommenen verschieden sind.

Ich werde zeigen, dass bei richtiger Berechnung der Versuche, der stationäre und variable Zustand zum gleichen Resultate führt.

Vorerst will ich näher auf die Erscheinungen in den Grenzflächen eingehen.

#### 1. Wärmebewegung in einer durch Kühlwasser bespülten Endfläche eines Wärmeleiters.

Es wird sehr häufig bei Bestimmungen des Wärmeleitungsvermögens die Annahme gemacht, dass die Temperatur einer von Wasser bespülten Fläche identisch ist mit der Temperatur des Kühlwassers. Dies ist aber nicht der Fall, wie ein einfacher Versuch zeigt.

Ich benutzte zu diesem Versuch einen massiven Kupferstab von 20 cm Länge und 4 cm Durchmesser. Ueber die ganze Länge waren gleichmässig die einen Lötstellen von sieben Thermoelementen verteilt. Vom ersten und siebenten Element lagen die Lötstellen nahe an je einem Endquerschnitt.

Die beiden Endquerschnitte des Stabes wurden, der eine mit Kühlwasser der Leitung von der Temperatur  $u_0$ , der andere mit Dampf von siedendem Wasser von der Temperatur  $U$ , kräftig bespült.

Es ist klar, dass unter diesen gleichbleibenden äusseren Verhältnissen sich im Stab eine stationäre Temperaturverteilung einstellte. Mit Rücksicht darauf, dass der Stabquer-

schnitt gross, und das Stabmaterial sehr gutleitendes Kupfer ist, fällt die Wärmemenge, die durch die Mantelfläche des Cylinders abgegeben wird, klein aus gegen diejenige, die durch den Querschnitt in der Richtung des Temperaturgefälles fliesst. Wenn wir sie vernachlässigen, so ist die Temperaturverteilung im Leiter eine lineare Function der in der Axenrichtung gemessenen Abscisse  $x$  und lässt sich darstellen als:

$$S = S_0 + (S_i - S_0) \frac{x}{l},$$

wo  $S$  die Temperatur des Querschnittes im Abstand  $x$  vom gekühlten Ende,  $l$  die Länge des Stabes und  $S_0$  die Temperatur des gekühlten Endes,  $S_i$  diejenige des durch Dampf geheizten Endes bedeutet.

Der Versuch zeigte, dass die Temperaturverteilung sich in der That recht angenähert durch obige Form darstellt. Von Wichtigkeit für unsere Zwecke ist jedoch die Thatsache, dass sich sehr grosse Unterschiede zwischen Kühlwassertemperatur und Endquerschnitt des Leiters einstellten.

Der Versuch ergab:

$$u_0 = 6,10^\circ, \quad S_0 = 12,75^\circ, \quad S_i = 94,07^\circ, \quad U = 98,55^\circ,$$

somit

$$S_0 - u_0 = 6,65^\circ, \quad U - S_i = 4,48^\circ,$$

also einen Temperaturunterschied von  $6,65^\circ$  zwischen gekühltem Stabende und Kühlwasser und einen solchen von  $4,48^\circ$  zwischen Wasserdampf und geheiztem Ende.

Im ersten Moment wird man erstaunt sein über die Grösse dieser Beträge, sie lässt sich aber verstehen, wenn man bedenkt, dass der Kupferstab von einem sehr kräftigen Wärmestrom durchflossen ist.

Eine weitere Verfolgung dieser Erscheinung zeigte in Uebereinstimmung mit anderen Beobachtern<sup>1)</sup>, dass diese Temperatursprünge sich sehr wenig ändern, wenn man die Ausflussgeschwindigkeit von Wasser und Dampf von einer nicht sehr hoch gelegenen Grenze an aufwärts innerhalb eines weiten Bereiches verändert.

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 3. p. 43. 1900.

Es wurde alsdann der Temperatursprung zwischen Leiterende und Kühlwasser in seiner Abhängigkeit vom *Temperaturgefälle* am gekühlten Ende untersucht und innerhalb weiter Grenzen diesem proportional gefunden. Nähere Angaben sind hier überflüssig, da später diesbezügliche Versuche mit dem Stab angeführt werden, dessen Wärmeleitungsvermögen bestimmt wird.

Dieser Temperatursprung zwischen gekücktem Leiterende und Kühlwasser lässt sich zwanglos erklären. Bei der Beispülung von Kupfer mit Wasser bleibt eine dünne Wasserschicht am Kupfer unbeweglich hängen, während die über dieser stagnirenden Wasserschicht gelegenen anderen Schichten eine mit der Entfernung von der Kupferoberfläche rasch sich vergrössernde Geschwindigkeit aufweisen.

Dass die zunächst an der Metallfläche gelegene Flüssigkeit wirklich keine Bewegung ausführt, folgt unter anderem aus den Erscheinungen beim Ausfluss von Wasser aus capillaren Röhren. Nur unter der Annahme, dass die Reibungsconstante zwischen einer benetzenden Flüssigkeit und einem festen Körper unendlich gross ist, d. h. dass die der Röhrenwandung zunächst gelegene Schicht sich nicht verschiebt, bekommt man Uebereinstimmung zwischen den berechneten Ausflussmengen mit denen des Versuches.

Damit nun der Wärmestrom diese haftende Wasserschicht durchsetze, ist bei dem relativ kleinen Wärmeleitungsvermögen des Wassers ein sehr grosses Temperaturgefälle notwendig, sodass diese beträchtlichen Temperaturdifferenzen auftreten. Es ist nicht anzunehmen, dass es für ausgedehnte Flächen gestattet sei, diese haftende Flüssigkeitsschicht von konstanter Dicke vorauszusetzen, sodass man auch schliessen muss, dass es eine Sache der Unmöglichkeit ist, grosse Flächen, durch die ein reger Wärmestrom geht, durch einen Wasserstrahl gleichmässig zu kühlen. Weiter ist die Wahrnehmung erklärlich, dass von einer gewissen Geschwindigkeit des fliessenden Wassers an eine weitere Vergrösserung dieser Geschwindigkeit nur noch von sehr geringem Einfluss auf den Temperatursprung ist, weil das Haupthindernis für die Wärme die haftende Schicht bildet.

Macht man, indem man sich mit einer ersten Annäherung

an die wirklichen Verhältnisse begnügt, die Annahme, dass der Temperatursprung vom Endquerschnitt zum Kühlwasser wirklich nur von der haftenden Wasserschicht herrühre, und dass diese Schicht für die hier vorliegenden kleinen Flächen von überall gleicher Dicke sei, so kann man die Dicke dieser Schicht berechnen und dann durch einen Vergleich dieser Dicke mit den Durchmessern von Capillaren, die für die Messung der Ausflussgeschwindigkeit gedient haben, sich einen Ueberschlag bilden über die Zulässigkeit dieser Annahme, weil die Dicke dieser Wasserschicht klein ausfallen muss gegen den Röhrendurchmesser.

Wird die Temperatur des strömenden Kühlwassers als Null angenommen, und ist  $u_t$  die Temperatur der metallischen Endfläche und  $\partial u / \partial x$  das Temperaturgefälle im Metall am gekühlten Ende, weiter  $\delta$  die Dicke der haftenden Wasserschicht,  $q$  die Grösse der zu kühlenden Fläche und  $x$  bez.  $w$  das Leitungsvermögen für Metall und Flüssigkeit, so ist:

$$w q \frac{u_t}{\delta} = x q \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right).$$

Bei äusserst kleiner Schichtdicke kann natürlich nur von stationärem Wärmefluss in dieser Schicht gesprochen werden, da der stationäre Zustand in äusserst kurzer Zeit zu stande kommt.

Es ergiebt sich:

$$\delta = \frac{w u_t}{x \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)}.$$

Aus dem oben (p. 591) angegebenen Versuch folgt:

$$u_t = 6,65^{\circ}, \quad \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{81,82}{20} = 4,06,$$

weiter gilt für reines Kupfer

$$x = 0,94$$

und nach H. F. Weber für Wasser

$$w = 0,00124.$$

Daraus kommt:

$$\delta = 0,02 \text{ mm.}$$

Poisseille verwendete für seine Messungen Capillaren von 0,252 mm und 0,135 mm Durchmesser, woraus man er-

kennt, dass diese Schicht klein ist gegen den Röhrendurchmesser.

Eine genauere analytische Verfolgung der Erscheinung ohne diese vereinfachenden Annahmen würde sich nicht ohne erhebliche Schwierigkeiten durchführen lassen und würde mich zu weit vom Ziele abführen.

Für das folgende mag es genügen, wenn diese Betrachtungen gezeigt haben, dass man in erster Annäherung für die Temperatur  $u_i$  einer mit Wasser von der Temperatur Null bespülten Fläche setzen darf:

$$(1) \quad u_i = \frac{x}{w} \delta \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=l} = W \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=l},$$

wo  $W$  eine Constante und  $(\partial u / \partial x)_{x=l}$  das Temperaturgefälle im letzten metallischen Leiterquerschnitt ist.

Jedenfalls kommt man mit dieser Annahme der Wirklichkeit näher als mit der Annahme:

$$u_i = 0$$

durch welche die Temperatur von Kühlwasser und gekühltem Stabende als identisch vorausgesetzt wird. Gerade diese letztere Annahme findet man aber bei der Behandlung von Wärmeleitungsaufgaben fast durchweg gemacht.

## 2. Prinzip und Theorie der Messmethoden.

Für die erste Methode, bei der der stationäre Temperaturzustand zur Verwendung kam, wurde der stabförmige Leiter elektrisch geheizt durch einen constanten Strom. Die Enden waren durch Wasserspülung gekühlt. Die Temperatur wurde durch Thermoelemente in der Mitte und in zwei symmetrisch gelegenen Punkten nahe den Enden beobachtet. Der specifische Widerstand wurde durch besondere Versuche für die zwischen den Lötstellen gelegenen Leiterstücke bestimmt. Diese Methode ist im Prinzip diejenige, die Kohlrausch<sup>1)</sup> zur Bestimmung des Quotienten aus dem elektrischen Leitungsvermögen und Wärmeleitungsvermögen angegeben und die Jaeger und Diesselhorst<sup>2)</sup> praktisch durchgeführt haben.

1) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin (II) p. 709. 1899.

2) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin (II) p. 719. 1899.

Bei der zweiten Methode, wo der variable Zustand zur Anwendung kam, wurde, nachdem der stationäre Zustand erreicht war, der Heizstrom unterbrochen und der Temperaturabfall beobachtet.

Es ist bemerkenswert, dass bei beiden Bestimmungen die Grösse des äusseren Wärmeleitungsvermögens nur von untergeordneter Bedeutung ist, indem sie nur im Betrag von ca. 1 Proc. in die Versuche eingeht bei den vorliegend getroffenen Versuchsanordnungen.

Wir gehen über zur Betrachtung des Wärmeffusses im linearen stromdurchflossenen Leiter und behandeln die beiden Probleme:

Stationäre Temperaturverteilung in einem stromdurchflossenen Leiter, dessen Enden auf konstanter Temperatur gehalten werden und zweitens Ermittelung des Abfalls der Temperatur aus diesem Zustand bei Stromunterbruch.

Wir beziehen die Leiterelemente auf eine Axe, deren Nullpunkt mit der Leitermitte und deren Richtung mit der Leiteraxe zusammenfällt und bezeichnen sie durch ihre Abstände  $x$  vom Nullpunkt.

Wir führen die nachfolgenden Benennungen ein:

$l$  Länge des Leiters,  $p$  Umfang des Leiters,  $q$  Querschnitt des Leiters,  $\alpha$  inneres Wärmeleitungsvermögen,  $h$  äusseres Wärmeleitungsvermögen,  $\omega_0$  spezifischer Widerstand bei der Temperatur des Kühlwassers,  $\alpha$  Temperatureoefficient des Widerstandes auf die gleiche Temperatur bezogen,  $\varrho$  Dichte,  $c$  spezifische Wärme,  $I$  Stromstärke in absoluten elektromagnetischen Einheiten (C.G.S.),  $J$  Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit,  $u$  variable Temperatur, von der Temperatur des Kühlwassers aus gerechnet,  $t$  Zeit.

Alsdann lautet die Differentialgleichung für die Wärmeverteilung:

$$(2) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\alpha}{\varrho c} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \left( \frac{h p}{q \varrho c} - \frac{I^2 \omega_0 \alpha}{J q^2 \varrho c} \right) u + \frac{I^2 \omega_0}{J q^2 \varrho c}.$$

Es ist dabei vorausgesetzt,  $\alpha$ ,  $h$ ,  $\varrho$  und  $c$  seien von der Temperatur unabhängig. Dies darf bei den kleinen Temperaturintervallen von nur etwa  $2-3^\circ$ , wie sie in den Versuchen vorkommen, ohne Bedenken angenommen werden. Der spezifische Widerstand ist als lineare Temperaturfunction eingeführt.

Der Thomsons effect ist nicht berücksichtigt. Er würde einen äusserst kleinen Einfluss haben, da man die Temperatur in der Mitte des Leiters ermittelt; er hebt sich hingegen vollkommen heraus, wenn man den Heizstrom kehrt, was immer gemacht wurde.

Es gelten weiter folgende Grenzbedingungen für die bespülten Enden, wenn wir Rücksicht nehmen auf Gleichung (1) im ersten Abschnitt:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} (u)_x=l = -W \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=l} \\ (u)_{x=-l} = +W \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=-l} \end{array} \right\} \text{ für alle } t.$$

$W$  ist eine Konstante, vorausgesetzt, dass die Bespülung der Endquerschnitte eine kräftige und gleichmässige ist.

Für den Anfangszustand kann man setzen:

$$(4) \quad u = \varphi(x), \quad \text{für } t = 0.$$

#### A. Der stationäre Zustand.

Wir bestimmen zuerst die stationäre Temperaturverteilung. Bedeutet  $S$  die stationäre Temperatur, so ist:

$$\frac{dS}{dt} = 0.$$

Daraus ergibt sich die Differentialgleichung für die stationäre Temperaturverteilung als:

$$(5) \quad \frac{d^2 S}{dx^2} - \left( \frac{hp}{xq} - \frac{I^2 \omega_0 \alpha}{Jq^2 x} \right) S + \frac{I^2 \omega_0}{Jq^2 x} = 0.$$

Die Grenzbedingungen (3) gehen über in

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} S_{x=l} = -W \left( \frac{dS}{dx} \right)_{x=l}, \\ S_{x=-l} = W \left( \frac{dS}{dx} \right)_{x=-l}. \end{array} \right.$$

Statt in der durch Gleichung (6) angedeuteten Weise vorzugehen, könnten wir für den stationären Temperaturzustand in einfacherer Weise dadurch einen unbekannten Vorgang in den Grenzflächen aus der Rechnung eliminieren, dass wir die stationäre Temperatur  $\sigma$  in zwei Leiterquerschnitten  $x = \pm l$  beobachten. Genau

den gleichen Dienst, wie die obigen, unter (6) angeführten Gleichungen, leistet uns dann die einfachere nachfolgende:

$$(6^*) \quad S_{x=\pm l_1} = \sigma.$$

Es ist nur notwendig, dass der Temperatursprung beim Uebergang vom Kühlwasser zum Metall beachtet wird, entweder durch die Einführung in die Rechnung durch Grenzbedingungen (6), oder aber durch Elimination mit Hülfe der Gleichungen (6\*).

Wir wollen für das Weitere die etwas complicirteren Bedingungen (6) beibehalten, weil diese beim variablen Zustand doch verwendet werden müssten.

Die Lösung der Differentialgleichung (5) hat die Form:

$$(7) \quad S = A e^{rx} + B e^{-rx} + \frac{R}{r^2},$$

wobei wir setzen:

$$(8) \quad r^2 = \frac{hp}{xq} - \frac{I^2 \omega_0 \alpha}{J q^2 x},$$

$$(9) \quad R = \frac{I^2 \omega_0}{J q^2 x},$$

*A* und *B* sind Integrationsconstanten.

Führt man den Wert *S* aus Gleichung (7) ein in Gleichung (6), so ergiebt sich:

$$A = B = \frac{R}{e^{rl} + e^{-rl} + W\nu(e^{rl} - e^{-rl})} - \frac{R}{r^2}$$

und es geht (7) über in:

$$(10) \quad S = \frac{R}{r^2} \left[ 1 - \frac{e^{rx} + e^{-rx}}{e^{rl} + e^{-rl} + W\nu(e^{rl} - e^{-rl})} \right].$$

Es sei jetzt *l*<sub>1</sub> der Abstand der äusseren Lötstellen von der mittleren, dann ist die Temperatur dieser äusseren Lötstellen

$$(11) \quad S_{x=l_1} = S_{x=-l_1} = \frac{R}{r^2} \left[ 1 - \frac{e^{rl_1} + e^{-rl_1}}{e^{rl} + e^{-rl} + W\nu(e^{rl} - e^{-rl})} \right]$$

und

$$S_x - S_{x=\pm l_1} = \frac{\frac{R}{r^2} (e^{rl_1} + e^{-rl_1})}{e^{rl} + e^{-rl} + W\nu(e^{rl} - e^{-rl})} \left\{ 1 - \frac{e^{rx} + e^{-rx}}{e^{rl_1} + e^{-rl_1}} \right\},$$

oder mit Gleichung (11)

$$(12) \quad S_x - S_{x=\pm l_1} = \left( \frac{R}{r^2} - S_{x=\pm l_1} \right) \left( 1 - \frac{e^{rx} + e^{-rx}}{e^{rl_1} + e^{-rl_1}} \right).$$

Der Beobachtung sind zugänglich die Grössen

$$S_{x=l_1} = S_{x=-l_1} \quad \text{und} \quad S_{x=0} = S_{x=\pm l_1}.$$

Setzt man in (12)  $x$  gleich Null, so kommt:

$$S_{x=0} - S_{x=\pm l_1} = \left( \frac{R}{\nu^2} - S_{x=\pm l_1} \right) \left( 1 - \frac{2}{e^{\nu l_1} + e^{-\nu l_1}} \right).$$

Berücksichtigt man, dass  $\nu l_1$  eine sehr kleine Grösse, so kann man setzen:

$$\frac{2}{e^{\nu l_1} + e^{-\nu l_1}} = 1 - \frac{\nu^2 l_1^2}{2} + \frac{5}{24} \nu^4 l_1^4 - \frac{61}{720} \nu^6 l_1^6.$$

Setzt man für  $R$  seinen Wert aus Gleichung (9), so kommt:

$$S_{x=0} - S_{x=\pm l_1} = \left( \frac{I^2 \omega_0}{J \times q^2} - S_{x=\pm l_1} \cdot \nu^2 \right) \cdot \frac{l_1^2}{2} \left( 1 - \frac{5}{12} \nu^2 l_1^2 + \frac{1}{3} \nu^4 l_1^4 \right).$$

Hieraus ergibt sich  $\alpha$  als:

$$(13) \quad \alpha = \frac{\frac{I^2 \omega_0}{J q^2}}{\frac{(S_{x=0} - S_{x=\pm l_1}) \frac{2}{l_1^2}}{1 - \frac{5}{12} \nu^2 l_1^2 + \frac{1}{3} \nu^4 l_1^4} + S_{x=\pm l_1} \cdot \nu^2}.$$

Die Grössen  $S_{x=0} - S_{x=\pm l_1}$  und  $S_{x=\pm l_1}$ , wovon man die letztere nur angenähert zu kennen braucht, werden durch je eine Galvanometerablesung geliefert. Die Grösse  $\nu^2$ , die  $\alpha$  noch enthält, kommt nur als kleines Correctionsglied vor, es genügt, wenn man dort für  $\alpha$  einen Näherungswert setzt. Das äussere Wärmeleitungsvermögen  $h$ , das gleichfalls in die Grösse  $\nu^2$  eingeht, wird durch besondere Beobachtungen bestimmt, ebenso die Grösse  $\omega_0$ , der specifische Widerstand. Diese letztere Grösse muss genau ermittelt werden, weil sie ausser in  $\nu^2$  auch im Zähler vorkommt.

#### B. Der variable Zustand nach Unterbrechung des Stromdurchgangs.

Bezeichnet man die variable Temperatur nach Unterbrechung des Stromdurchgangs mit  $v$ , so hat sie der Differentialgleichung zu genügen:

$$(14) \quad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\alpha}{q c} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \frac{h v}{q \rho c} v,$$

und den räumlichen Grenzbedingungen:

$$(15) \quad \begin{cases} v_x = +l_1 = -W\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{x=l} \\ v_x = -l_1 = W\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{x=-l} \end{cases} \text{ für alle } t,$$

und der zeitlichen Grenze:

$$(16) \quad v_{x=0} = S = \frac{R}{\nu^2} \left[ 1 - \frac{e^{r x} + e^{-r l}}{e^{r l} + e^{-r l} + W \nu (e^{r l} - e^{-r l})} \right].$$

Setzt man in üblicher Weise:

$$v = T \cdot X,$$

wo  $T$  nur eine Function der Zeit,  $X$  nur eine Function der Abscisse  $x$  ist, so lässt sich leicht ein particuläres Integral finden. Wir setzen diesen Wert in die Differentialgleichung (14) ein und bekommen:

$$X \frac{d T}{d t} = \frac{x}{q c} T \frac{d^2 X}{d x^2} - \frac{h p}{q q c} X T,$$

oder

$$\frac{1}{T} \frac{d T}{d t} = \frac{x}{q c} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{d x^2} - \frac{h p}{q q c} = -a^2.$$

Die Grösse  $-a^2$  ist eine Constante und zwar eine wesentlich negative Constante, indem, wie wir sofort sehen werden, durch das Minuszeichen unendlich hohe Temperaturen aus der Lösung ausgeschlossen werden. Aus dem ersten Teil der Gleichung folgt, dass die Grösse  $-a^2 x$  nicht enthalten kann, aus dem mittleren, dass sie  $t$  nicht enthalten kann, sie ist also constant.

Die obenstehende Gleichung zerfällt in die zwei Gleichungen:

$$\frac{d T}{d t} = -a^2 T \quad \text{und} \quad \frac{d^2 X}{d x^2} = -\left(a^2 \frac{q c}{x} - \frac{h p}{q x}\right) X;$$

ihre Lösungen sind:

$$T = e^{-a^2 t} \quad \text{und} \quad X = A \sin \lambda x + B \cos \lambda x,$$

wo  $A$  und  $B$  Integrationsconstanten sind und  $\lambda$  den Wert hat:

$$\lambda = \sqrt{a^2 \frac{q c}{x} - \frac{h p}{q x}},$$

oder:

$$a^2 = \lambda^2 \frac{x}{q c} + \frac{h p}{q q c}.$$

Setzt man die Werte von  $T$  und  $X$  in  $v$  ein, so kommt als gesuchtes particuläres Integral:

$$(17) \quad v = e^{-\left(\lambda^2 \frac{\kappa}{\rho c} + \frac{h p}{q \rho c}\right)t} \{A \sin \lambda x + B \cos \lambda x\}.$$

Diese Lösung muss den Grenzbedingungen unter (15) genügen. Setzt man sie in (15) ein und vereinfacht, so kommt:

$$\begin{aligned} B \cos \lambda l - W \lambda B \sin \lambda l &= 0, \\ W \lambda A \cos \lambda l + A \sin \lambda l &= 0. \end{aligned}$$

Aus der Symmetrie der Temperaturen für den Querschnitt  $x = 0$  folgt:

$$A = 0, \quad B \neq 0$$

und

$$\cos \lambda l - W \lambda \sin \lambda l = 0,$$

somit

$$(18) \quad \operatorname{tg} \lambda l = \frac{1}{\lambda W}.$$

Diese Gleichung besitzt unendlich viele reelle Wurzeln in  $\lambda$ , die ihrer Grösse nach mit  $\lambda_1, \lambda_2, \text{ etc.}$  bezeichnet werden mögen.

Der allgemeinste Ausdruck, der der Differentialgleichung (14) und den beiden Grenzbedingungen (15) genügt, lautet:

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} v = e^{-\left(\lambda_1^2 \frac{\kappa}{\rho c} + \frac{h p}{q \rho c}\right)t} B_1 \cos \lambda_1 x \\ \quad + e^{-\left(\lambda_2^2 \frac{\kappa}{\rho c} + \frac{h p}{q \rho c}\right)t} B_2 \cos \lambda_2 x + \dots \end{array} \right.$$

Hier sind noch unbestimmt die Coefficienten  $B_1, B_2, \text{ etc.}$  Zu deren Ermittlung wird die zeitliche Grenze unter (16) herbeigezogen. Sie liefert:

$$S = B_1 \cos \lambda_1 x + B_2 \cos \lambda_2 x + \dots$$

Wir multiplicieren auf beiden Seiten mit  $\cos (\lambda_n x) dx$  und integrieren von  $-l$  bis  $+l$ , dann ist:

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_{-l}^l \{B_1 \cos \lambda_1 x + B_2 \cos \lambda_2 x + \dots\} \cos (\lambda_n x) dx \\ \quad = \int_{-l}^{+l} S \cos (\lambda_n x) dx. \end{array} \right.$$

Um die linke Seite der obigen Gleichung zu berechnen, bestimmen wir vorerst

$$\int_{-l}^l B_i \cos(\lambda_i x) \cos(\lambda_n x) dx$$

für  $n \neq i$  und  $n = i$ .

Es ist:

$$\begin{aligned} \int_{-l}^{+l} B_i \cos(\lambda_i x) \cos(\lambda_n x) dx \\ &= B_i \left| \frac{\sin(\lambda_i l) \cos(\lambda_n l) \lambda_i - \sin(\lambda_n l) \cos(\lambda_i l) \lambda_n}{(\lambda_i - \lambda_n)(\lambda_i + \lambda_n)} \right|_{-l}^{+l} \\ &= 2 B_i \frac{\sin(\lambda_i l) \cos(\lambda_n l) \lambda_i - \sin(\lambda_n l) \cos(\lambda_i l) \lambda_n}{(\lambda_i - \lambda_n)(\lambda_i + \lambda_n)} = 0, \end{aligned}$$

wenn  $i \neq n$ , indem der Zähler verschwindet, wie aus Gleichung (18) sich leicht zeigen lässt.

Es ist:

$$\operatorname{tg} \lambda_i l = \frac{1}{W \lambda_i} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \lambda_n l = \frac{1}{W \lambda_n},$$

oder:

$$\frac{\sin \lambda_i l}{\cos \lambda_i l} \lambda_i = \frac{\sin \lambda_n l}{\cos \lambda_n l} \lambda_n$$

und

$$\sin(\lambda_i l) \cos(\lambda_n l) \lambda_i - \sin(\lambda_n l) \cos(\lambda_i l) \lambda_n = 0.$$

Für den Fall  $i = n$  verschwinden Zähler und Nenner gleichzeitig, man bekommt für das Integral den unbestimmten Wert 0/0. Wir differentiieren deshalb Zähler und Nenner nach  $\lambda_i$  und setzen dann  $\lambda_i = \lambda_n$ ; es kommt:

$$\int_{-l}^l B_n \cos^2(\lambda_n x) dx = 2 B_n \left( \frac{l}{2} + \frac{\sin \lambda_n l \cos \lambda_n l}{2 \lambda_n} \right).$$

Wir haben deshalb:

$$\begin{aligned} \int_{-l}^{+l} (B_1 \cos \lambda_1 x + B_2 \cos \lambda_2 x + \dots) \cos(\lambda_n x) dx \\ &= 2 B_n \left( \frac{l}{2} + \frac{\sin \lambda_n l \cos \lambda_n l}{2 \lambda_n} \right). \end{aligned}$$

Zur Bestimmung der linken Seite von Gleichung (20) entnehmen wir den Wert von  $S$  aus Gleichung (10). Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \int_{-l}^l S \cos(\lambda_n x) dx &= \int_{-l}^{+l} \frac{R}{\nu^2} \left[ 1 - \frac{e^{\nu l} + e^{-\nu l}}{e^{\nu l} + e^{-\nu l} + W\nu(e^{-\nu l} + e^{-\nu l})} \right] \cos(\lambda_n x) dx \\ &= \frac{2R}{\nu^2} \sin \lambda_n l - \frac{2R \left\{ (e^{\nu l} + e^{-\nu l}) \frac{\lambda_n}{\lambda_n^2 + \nu^2} \sin \lambda_n l + (e^{\nu l} - e^{-\nu l}) \frac{\nu}{\lambda_n^2 + \nu^2} \cos \lambda_n l \right\}}{\nu^2 \{e^{\nu l} + e^{-\nu l} + W\nu(e^{\nu l} - e^{-\nu l})\}} \\ &\quad - e^{\nu l} + e^{-\nu l} + W\nu(e^{\nu l} - e^{-\nu l}) - (e^{\nu l} + e^{-\nu l}) \left( 1 - \frac{\nu^2}{\lambda_n^2} + \frac{\nu^4}{\lambda_n^4} - \frac{\nu^6}{\lambda_n^6} \right) \\ &= \frac{2R}{\lambda_n \nu^2} \sin \lambda_n l - \frac{W\nu(e^{\nu l} - e^{-\nu l}) \left( 1 - \frac{\nu^2}{\lambda_n^2} + \frac{\nu^4}{\lambda_n^4} - \frac{\nu^6}{\lambda_n^6} \right)}{e^{\nu l} + e^{-\nu l} + W\nu(e^{\nu l} - e^{-\nu l})} \\ &= \frac{2R}{\lambda_n \nu^2} \sin \lambda_n l \left\{ 1 - \frac{\nu^2}{\lambda_n^2} + \frac{\nu^4}{\lambda_n^4} \right\}. \end{aligned}$$

Dabei ist berücksichtigt, dass

$$\operatorname{tg}(\lambda_n l) = \frac{1}{\lambda_n W}.$$

Aus (20) kommt jetzt:

$$(21) \quad B_n = \frac{2R \sin(\lambda_n l) \left( 1 - \frac{\nu^2}{\lambda_n^2} + \frac{\nu^4}{\lambda_n^4} \right)}{\lambda_n^2 \left( l + \frac{\sin \lambda_n l \cos \lambda_n l}{\lambda_n} \right)}.$$

Für die variable Temperaturverteilung ergiebt sich somit, wenn man für  $R$  seinen Wert aus (9) setzt, die Form:

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} v = 2 \frac{I^2 \omega}{J \times q^2} \left[ \frac{\sin(\lambda_1 l) \left( 1 - \frac{\nu^2}{\lambda_1^2} + \frac{\nu^4}{\lambda_1^4} \right)}{\lambda_1^2 \left( l + \frac{\sin \lambda_1 l \cos \lambda_1 l}{\lambda_1} \right)} \cdot \cos(\lambda_1 x) e^{-\left(\lambda_1^2 \frac{\kappa}{q \varepsilon c} + \frac{h p}{q \varepsilon c}\right)t} \right. \\ \left. + \frac{\sin(\lambda_2 l) \left( 1 - \frac{\nu^2}{\lambda_2^2} + \frac{\nu^4}{\lambda_2^4} \right)}{\lambda_2^2 \left( l + \frac{\sin \lambda_2 l \cos \lambda_2 l}{\lambda_2} \right)} \cos(\lambda_2 x) e^{-\left(\lambda_2^2 \frac{\kappa}{q \varepsilon c} + \frac{h p}{q \varepsilon c}\right)t} + \dots \right]. \end{array} \right.$$

Schon nach sehr kurzer Zeit kann man in der obigen unendlichen Reihe sich auf das erste Glied beschränken und erhält, wenn wieder der Kürze wegen als Coefficient  $B_1$  eingesetzt wird:

$$v = B_1 \cos(\lambda_1 x) e^{-\left(\lambda_1^2 \frac{\kappa}{q \varepsilon c} + \frac{h p}{q \varepsilon c}\right)t}$$

und für den Temperaturverlauf in der Mitte und an den beiden Punkten  $x = \pm l_1$ , wo die Thermoelemente sich befinden:

$$v_{x=0} = B_1 e^{-\left(\lambda_1^2 \frac{\kappa}{\rho c} + \frac{h p}{\rho c}\right) t},$$

$$v_{x=\pm l_1} = B_1 \cos(\lambda_1 l_1) e^{-\left(\lambda_1^2 \frac{\kappa}{\rho c} + \frac{h p}{\rho c}\right) t}.$$

Aus dem Temperaturverlauf an diesen drei Stellen lässt sich die Grösse  $\kappa$ , das innere Wärmeleitungsvermögen, ermitteln.

Wir bilden:

$$(28) \quad \frac{v_{x=\pm l_1}}{v_{x=0}} = \cos \lambda_1 l_1$$

und zwar für verschiedene Beobachtungszeiten während des Temperaturabfalles, dann ist:

$$\lambda_1 = \frac{1}{l_1} \arccos \left( \frac{v_{x=\pm l_1}}{v_{x=0}} \right).$$

Ist  $\cos(\lambda_1 l_1)$  und damit  $\lambda_1$  während der ganzen Reihe constant, so gilt dasselbe für die Grösse  $w$ , die mit ihr verknüpft ist durch Gleichung (18).

Wir haben also mit der Bildung dieser Quotienten bez. in der Ermittelung der Grössen  $\lambda_1$  ein Kriterium gewonnen, für die in der Einleitung gemachte Annahme über die Vorgänge in den bespülten Grenzflächen und wir können aus der Constanze dieser Quotienten rückwärts beurteilen, bis zu welchem Genauigkeitsgrad diese einfachen Annahmen als zutreffend angesehen werden dürfen. Die Werte von  $W$ , die sich aus Gleichung (18) ergeben, die aber kaum viel Interesse bieten, haben deshalb nur für die gerade vorliegenden Versuche Gültigkeit, weil der Wärmeleiter an seinen Enden in dicke Kupferplatten eingelassen ist (vgl. Fig. 1, weiter unten). Der Wert von  $W$  hat hier nur insofern Bedeutung, als sich daraus die weiteren Wurzeln  $\lambda_2, \lambda_3$  etc. ergeben, die für die Beurteilung der Zeit, von welcher ab man alle übrigen Glieder in der unendlichen Reihe für  $v$  gegen das erste vernachlässigen kann, maassgebend sind.

Man bildet weiter:

$$\frac{(v_{x=0} - v_{x=\pm l_1})_{t_1}}{(v_{x=0} - v_{x=\pm l_1})_{t_2}} = e^{-\left(\lambda_1^2 \frac{\kappa}{\rho c} + \frac{h p}{\rho c}\right) (t_2 - t_1)};$$

logarithmirt kommt:

$$\log \left\{ \frac{(v_{x=0} - v_{x=\pm l_1})_{t_1}}{(v_{x=0} - v_{x=\pm l_1})_{t_2}} \right\} = \frac{\left( \lambda_1^2 \frac{x}{\varrho c} + \frac{h p}{q \varrho c} \right) (t_2 - t_1)}{2,303} = \delta (t_2 - t_1),$$

wenn  $\delta$  das logarithmische Decrement für den Temperaturabfall bedeutet.

Hieraus ergiebt sich:

$$(24) \quad x = \frac{2,303 \delta \varrho c - \frac{h p}{q}}{\lambda_1^2}.$$

Damit wäre  $x$  aus dem variabeln Zustand bestimmt.

Ich will noch einen Vergleich vornehmen zwischen der vorliegenden Lösung dieser Wärmeleitungsaufgabe und derjenigen, die sich ergiebt, wenn man annimmt, dass die Endquerschnitte wirklich ideal auf die Temperatur des Kühlwassers sich kühlen würden.

Zu diesem Zweck betrachten wir die Wärmebewegung in einem Stab von der Länge  $2L$  unter dieser Voraussetzung. Behält man sonst die Bezeichnung bei, so ist die Differentialgleichung für die Temperatur  $v^*$  in diesem Stab:

$$(25) \quad \frac{\partial v^*}{\partial t} = \frac{x}{\varrho c} \frac{\partial^2 v^*}{\partial x^2} - \frac{h p}{q \varrho c} v^*$$

und die räumlichen Grenzen:

$$(26) \quad (v^*)_{x=\pm l} = 0 \text{ für alle } t.$$

Diese Grenzen will ich fürderhin kurzweg als die idealen bezeichnen.

Die Lösung von Gleichung (25) hat nach (17) die Form:

$$v^* = e^{-\left(\lambda^2 \frac{x}{\varrho c} + \frac{h p}{q \varrho c}\right)t} \{ A^* \sin \lambda x + B^* \cos \lambda x \}.$$

Wegen (26) ist:

$$A^* = 0, \quad B^* \neq 0,$$

somit:

$$\cos \lambda L = 0$$

und

$$\lambda_n = \frac{(2n+1)\pi}{2L},$$

also

$$v^* = e^{-\left(\frac{\pi^2}{4L^2}\frac{\kappa}{\varrho c} + \frac{hp}{q\varrho c}\right)t} B_1^* \cos\left(\frac{\pi}{2L}x\right) \\ + e^{-\left(\frac{9\pi^2}{4L^2}\frac{\kappa}{\varrho c} + \frac{hp}{q\varrho c}\right)t} B_2^* \cos\left(\frac{3\pi}{2L}x\right) + \dots$$

Zur Bestimmung der Grössen  $B^*$  ist die Kenntnis des Zustandes zur Zeit  $t = 0$  erforderlich. Wir können für unsere Zwecke von dieser Bestimmung absehen.

In Gleichung (19) haben wir gefunden, dass die Temperaturverteilung, unseres an den Enden mit Wasser bespülten Stabes von der Länge  $2l$ , die Form hat:

$$v = e^{-\left(\lambda_1^2\frac{\kappa}{\varrho c} + \frac{hp}{q\varrho c}\right)t} B_1 \cos(\lambda_1 x) \\ + e^{-\left(\lambda_2^2\frac{\kappa}{\varrho c} + \frac{hp}{q\varrho c}\right)t} B_2 \cos(\lambda_2 x) + \dots$$

Wir setzen:

$$(27) \quad \lambda_1 = \frac{\pi}{2L}, \quad \lambda_2 = \frac{3\pi}{2L}.$$

Dann geht obige Gleichung über in

$$(28) \quad \begin{cases} v = e^{-\left(\frac{\pi^2}{4L^2}\frac{\kappa}{\varrho c} + \frac{hp}{q\varrho c}\right)t} B_1 \cos\left(\frac{\pi}{2L}x\right) \\ + e^{-\left(\frac{9\pi^2}{4L^2}\frac{\kappa}{\varrho c} + \frac{hp}{q\varrho c}\right)t} B_2 \cos\left(\frac{3\pi}{2L}x\right) + \dots \end{cases}$$

Lassen wir jetzt eine so grosse Zeit verstreichen, von  $t = 0$  an gerechnet, dass das zweite und damit alle folgenden Glieder in  $v$  und  $v^*$  gegen das erste verschwinden, so zeigt die Temperatur in dem bespülten Stab von der Länge  $2l$  zeitlich und räumlich ähnlichen Verlauf mit derjenigen im Stab von der Länge  $2L$  mit idealen Grenzbedingungen.

Bestimmt man also an dem bespülten Stab die Grösse  $L$ , d. h. die Länge desjenigen Stabes, der, mit den idealen Grenzbedingungen ausgerüstet, gleiche Temperaturverteilung zeigt, wie der bespülte Stab, so kann  $\kappa$  einfach ermittelt werden, indem:

$$(29) \quad 2,303 \delta = \frac{\pi^2}{4L^2} \frac{\kappa}{\varrho c} + \frac{hp}{q\varrho c}$$

und

$$(30) \quad \kappa = \frac{\left(2,303 \delta \varrho c - \frac{hp}{q}\right) 4L^2}{\pi^2},$$

wenn  $\delta$  das logarithmische Decrement des Temperaturabfalles bei Bespülung der Stabenden bedeutet.

$L$  ergiebt sich aber wie folgt:

Es sei beobachtet  $v_x = \pm l_1$  und  $v_{x=0}$  für dieselbe Zeit, dann ist:

$$\frac{v_x = \pm l_1}{v_{x=0}} = \cos\left(\frac{\pi}{2L} l_1\right).$$

und

$$L = \frac{\pi l_1}{2 \arccos\left(\frac{v_x = \pm l_1}{v_{x=0}}\right)}$$

Diese Rechnung zeigt, dass der Einfluss des Wärmeüberganges von der Endfläche an das Kühlwasser in erster Annäherung dadurch compensirt werden kann, dass man den Stab um die Strecke  $2(L - l)$  länger voraussetzt.

Man erkennt, dass das Leitungsvermögen ohne Berücksichtigung dieser Correctur unter Annahme der idealen Grenzbedingungen zu klein ausfällt.

Wollte man bei den vorliegenden Versuchen das Vorhandensein eines Temperaturunterschiedes zwischen Kühlwasser und letztem Leiterquerschnitt negiren, und würde man nur die Temperatur der Stabmitte und des Kühlwassers bestimmen, so beginne man einen sehr beträchtlichen Fehler. Durch Ueberschlagsrechnung oder auch durch blosse Schätzung kann man bestimmen, was in den vorliegenden Versuchen als Länge des Leiters einzuführen wäre mit Rücksicht darauf, dass die beiden Stabenden des 7 mm im Durchmesser fassenden Leiters in Kreisscheiben von 4 mm Dicke und 5 cm Durchmesser stecken (vgl. Fig. 1). Jedenfalls müsste die Länge nicht unbeträchtlich kleiner vorausgesetzt werden als die wirkliche Länge, die 9,50 cm misst. Wir wollen sie schätzungsweise zu 9,0 cm annehmen. Wenn nun der Versuch nachher ergiebt  $2L = 9,6$  cm statt 9,0, so ist der Fehler in  $x$ , da  $L$  quadratisch eingeht, ca. 12 Proc., also sehr gross. Man erkennt daraus, dass diese Correctur unter keinen Umständen ausser acht gelassen werden darf.

#### C. Bestimmung des Einflusses der Eigenbewegung des Magnetsystems im Galvanometer auf die Ablesungen.

Die vorliegende kleine Länge des Wärmeleiters hat den Vorteil, dass der Einfluss des äusseren Wärmeleitungsvermögens

sehr gering ist, was ich für einen bedeutenden Vorteil dieser Versuchsanordnung halte. Andererseits aber hat die kleine Länge zur Folge, dass die Temperatur  $v$  sehr rasch auf recht kleine Werte hinunter sinkt. Es ist deshalb notwendig, dass möglichst bald nach Unterbrechung des Heizstromes mit den Beobachtungen begonnen wird.

Diese frühzeitigen Ablesungen können zwei Correcturen notwendig machen. Erstens eine Correctur wegen dem sich eventuell noch bemerkbar machenden zweiten Glied in der unendlichen Reihe für  $v$  und zweitens eine Correctur, die von der noch nicht abgeklungenen Eigenbewegung des Magnetsystems im Galvanometer herrührt.

Die Beobachtungen wurden 5 Secunden nach Stromunterbruch begonnen. Es wird sich zeigen, dass von diesem Moment an das erste Glied in  $v$  allein von Bedeutung ist, dass also die erstgenannte Correctur nicht nötig wird. Die zweite Correctur hingegen muss angebracht werden und wir wollen deshalb zur Ermittelung derselben übergehen. Dazu ist es notwendig, dass wir die Bewegung des Magnetsystems im Galvanometer verfolgen.

Wir setzen vorläufig die Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen, die den Thermostrom erzeugt, gleich einer beliebigen Zeitfunction

$$(31) \quad v = f(t), \quad (v)_{t=0} = s = f(0).$$

Bedeutet  $\varphi$  die Auslenkung des Systems aus der Ruhelage und setzen wir von ihr voraus, dass sie nur kleine Beträge annimmt, so kann man die Differentialgleichung für die Bewegung des Galvanometers schreiben:

$$(32) \quad a_1 \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + a_2 \frac{d \varphi}{dt} + a_3 \varphi = f(t),$$

$a_1, a_2, a_3$  bedeuten Constanten.

Während der Zeit des Stromdurchgangs war der Galvanometerkreis beständig geschlossen, sodass im Moment des Oeffnens das System in Ruhe war und einen bestimmten, der stationären Temperatur entsprechenden Ausschlag anzeigen. Diesen Ausschlag müssen wir ermitteln, da er in die Grenzbedingungen für obige Differentialgleichung eingeht.

Ist  $\varphi'$  die Auslenkung des Magnetsystems aus der Ruhelage, die dann auftritt, wenn  $f(t)$  beständig den Wert hat:

$$f(0) = S,$$

so haben wir für die Bestimmung von  $\varphi'$  die Differentialgleichung

$$a_1 \frac{d^2 \varphi'}{dt^2} + a_2 \frac{d \varphi'}{dt} + a_3 \varphi' = f(0) = S.$$

Daraus ergibt sich der gesuchte Ausschlag als:

$$(\varphi')_{t=\infty} = \frac{S}{a_3},$$

weil für  $t = \infty d^2 \varphi'/dt^2$  sowohl als  $d \varphi'/dt$  Null ist.

In der Differentialgleichung (32) treten also noch die nachfolgenden Grenzen hinzu:

$$(33) \quad \varphi = \frac{S}{a_3}$$

$$(34) \quad \frac{d \varphi}{dt} = 0 \quad \left. \right\} \text{für } t = 0.$$

Das allgemeine Integral der Gleichung (32) kann in der Form geschrieben werden<sup>1)</sup>:

$$\varphi = \frac{1}{a_1(r_1 - r_2)} \left[ e^{r_1 t} \int_0^t f(t) e^{-r_1 t} dt - e^{+r_2 t} \int_0^t f(t) e^{-r_2 t} dt \right] + C_1 e^{r_1 t} + C_2 e^{r_2 t}$$

wo:

$$r_1 = \frac{-a_2 + \sqrt{a_2^2 - 4 a_1 a_3}}{2 a_1},$$

$$r_2 = \frac{-a_2 - \sqrt{a_2^2 - 4 a_1 a_3}}{2 a_1}.$$

$C_1$  und  $C_2$  sind willkürliche Integrationsconstanten.

Setzt man mit Rücksicht darauf, dass das vorliegende Galvanometer periodische Bewegung aufweist:

$$a = -\frac{r_1 + r_2}{2},$$

$$b = -\frac{r_1 - r_2}{2 i},$$

so kommt:

---

1) F. A. Schulze, Wied. Ann. 66. p. 211. 1898; die dort angegebene Lösung ist nicht ganz richtig.

$$\begin{aligned} q = & \frac{-1}{a_1 b} \left[ e^{-at} \cos bt \int_0^t f(t) e^{at} \cos bt dt \right. \\ & \left. - e^{-at} \sin bt \int_0^t f(t) e^{at} \cos bt dt \right] \\ & + e^{-at} [(C_1 + C_2) \cos bt - i(C_1 - C_2) \sin bt]. \end{aligned}$$

Führen wir den Wert von  $v$  für  $f(t)$  ein, indem wir zur Abkürzung schreiben:

$$(35) \quad f(t) = v = A_1 e^{-A_1 t} + A_2 e^{-A_2 t} + \dots,$$

wo:

$$A_1 = B_1 \cos \lambda_1 x, \quad A_2 = B_2 \cos \lambda_2 x, \dots$$

$$(36) \quad A_1 = \lambda_1^2 \frac{x}{qc} + \frac{hp}{qqc}, \quad A_2 = \lambda_2^2 \frac{x}{qc} + \frac{hp}{qqc}, \dots$$

so ergibt sich als Bewegungsgleichung für das Magnetsystem des Galvanometers:

$$\begin{aligned} q = & \frac{1}{a_1} \left[ \frac{A_1 e^{-A_1 t}}{(A_1 - a)^2 + b^2} + \frac{A_2 e^{-A_2 t}}{(A_2 - a)^2 + b^2} + \dots \right. \\ & - e^{-at} \left\{ \frac{A_1}{(A_1 - a)^2 + b^2} \left( \cos bt - \frac{A_1 - a}{b} \sin bt \right) \right. \\ & \left. + \frac{A_2}{(A_2 - a)^2 + b^2} \left( \cos bt - \frac{A_2 - a}{b} \sin bt \right) + \dots \right\} \\ & \left. + e^{-at} \{ (C_1 + C_2) \cos bt - i(C_1 - C_2) \sin bt \} \right]. \end{aligned}$$

Die beiden Gleichungen (33) und (34) für den Anfangszustand liefern:

$$C_1 + C_2 = \frac{S}{a_2},$$

$$i(C_1 - C_2) = -\frac{a}{b} \frac{S}{a_2},$$

sodass:

$$\begin{aligned} q = & \frac{1}{a_2} \left[ \frac{a^2 + b^2}{(A_1 - a)^2 + b^2} A_1 e^{-A_1 t} + \frac{a^2 + b^2}{(A_2 - a)^2 + b^2} A_2 e^{-A_2 t} + \dots \right. \\ & - e^{-at} \left\{ \left( \frac{A_1(a^2 + b^2)}{(A_1 - a)^2 + b^2} + \frac{A_2(a^2 + b^2)}{(A_2 - a)^2 + b^2} + \dots \right) \cos bt \right. \\ & - \left( \frac{A_1(a^2 + b^2)}{(A_1 - a)^2 + b^2} \frac{A_1 - a}{b} + \frac{A_2(a^2 + b^2)}{(A_2 - a)^2 + b^2} \frac{A_2 - a}{b} + \dots \right) \sin bt \Big\} \\ & \left. + S e^{-at} \left( \cos bt + \frac{a}{b} \sin bt \right) \right], \end{aligned}$$

und daraus mit Rücksicht auf (35):

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi &= C \cdot v \left[ 1 + \frac{(A_1 - a)^2 + b^2}{(A_2 - a)^2 + b^2} \frac{A_2}{A_1} e^{-(A_1 - A_2)t} + \dots \right. \\ &\quad - e^{-(a - A_1)t} \left( \left( 1 + \frac{(A_1 - a)^2 + b^2}{(A_2 - a)^2 + b^2} \frac{A_2}{A_1} + \dots \right) \cos bt \right. \\ &\quad - \left. \left( \frac{A_1 - a}{b} + \frac{(A_1 - a)^2 + b^2}{(A_2 - a)^2 + b^2} \cdot \frac{A_2}{A_1} \frac{A_2 - a}{b} + \dots \right) \sin bt \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{(A_1 - a)^2 + b^2}{a^2 + b^2} \frac{S}{A_1} \left( \cos bt + \frac{a}{b} \sin bt \right) \right] ; \end{aligned} \right.$$

hier ist

$$C = \frac{1}{a^2} \frac{a^2 + b^2}{(A_1 - a)^2 + b^2}.$$

Bestimmt man dann bei stromlosem Galvanometer die Schwingungsdauer  $T$  und die Dämpfungsconstante  $\lambda$ , so gilt

$$(37 \text{ bis}) \quad b = \frac{2\pi}{T}, \quad a = 2,903 \frac{\lambda}{T}.$$

Beobachtet man weiter während dem Abfallen der Temperatur zu den Zeiten  $t_1, t_2, t_3$  etc. die Auslenkungen  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  etc., so lassen sich daraus mit Hülfe von Formel (37) die zu diesen Beobachtungszeiten herrschenden Temperaturen  $v_1, v_2, v_3$  etc. angeben.

### 3. Versuchsanordnung und Resultate.

#### A. Bestimmung des specifischen Widerstandes und des Temperaturcoeffizienten des verwendeten Kupfers.

Das untersuchte Kupfer wurde von der Firma J. A. Hesse Söhne, Kupferwerk in Heddernheim, in dankenswerter Weise als sehr reines Kupfer in der verlangten Form geliefert.

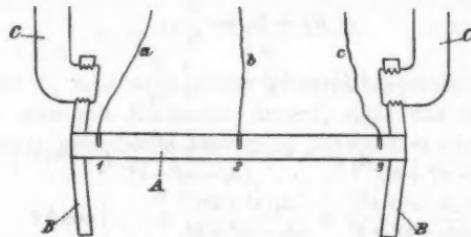


Fig. 1.

Es war nötig, den specifischen Widerstand des Kupfers und dessen Temperaturcoeffizienten an dem für die Wärmeleitung benutzten Stab selbst zu bestimmen. Der benutzte Stab  $A$ , Fig. 1, hatte die Länge von 9,50 cm und einen Durch-

messer von 7,03 mm. Ueber dessen Enden waren zwei Scheiben *B*, *B* elektrolytischen Kupfers aufgesetzt von 4 mm Dicke und 5 cm Durchmesser. Für die Stromzuleitung waren in die Scheiben Muttergewinde geschnitten, in welche die Kupferhenkel *C* *C* eingeschraubt waren.

In der Mitte des Stabes *A* und auf beiden Seiten symmetrisch dazu, waren in der Entfernung von je 4 cm zwei Bohrungen von 0,4 mm Durchmesser und 3,5 mm Tiefe angebracht, die ich mit 1, 2, 3 bezeichnen will. Diese Bohrungen dienten später für die Aufnahme der Thermoelemente, jetzt waren in dieselben drei genau passende Kupferdrähte *a*, *b*, *c* eingesteckt. Die Widerstandsbestimmung wurde für die drei Abschnitte 1 2, 2 3 und 1 3 einzeln ausgeführt. Es ist klar, dass diese drei Widerstände äusserst klein waren, dennoch wurde die Bestimmung mit der wünschenswerten Schärfe möglich durch die Methode der Abzweigung.

Die Zusammenstellung, wie sie Fig. 1 darstellt, wurde in einen grossen Kupferkessel getaucht, der etwa 100 Liter Wasser enthielt. Mittels eines später zu besprechenden Rührers, der durch einen Motor getrieben wurde, konnte das Wasser in reger Circulation erhalten werden, sodass die Temperatur im ganzen Kesselraum als constant angesehen werden durfte. Diese Temperatur, die uns die Temperatur des Kupferstabes darstellt, wurde mittels Normalthermometer verfolgt und die Lesungen, nachdem sie corrigirt waren in Bezug auf Kaliber, Eispunkt, Fundamentalabstand und herausragenden Faden, an die Wasserstoffscala angeschlossen. Das Thermometer war aus Jenaer Glas 16<sup>III</sup> fertiggestellt. Um die Correctionen für den herausragenden Faden genau zu erhalten, war der herausragende Teil des Thermometers von einer weiten Glasmöhre umschlossen, die unten durch einen Kork gedichtet war und Wasser enthielt, dessen Temperatur durch zwei weitere Thermometer in verschiedenen Höhen bestimmt wurde.

Durch den Hauptleiter *A* wurde ein constanter Strom von ca. 20 Amp. geschickt, der durch Accumulatoren erzeugt wurde. Dieser Strom konnte den Leiter kaum merklich erwärmen, wenn er sich in Luft befindet, wie eine Ueberschlagsrechnung leicht zeigt; hier, wo er von allen Seiten von Wasser bespült war, erscheint eine wahrnehmbare Erwärmung voll-

kommen ausgeschlossen. Die Anlage wird verdeutlicht durch Fig. 2.  $B$  stellt die Batterie dar,  $w, w, w$  sind drei Normalwiderstände für Strommessung von je  $0,01 \Omega$ . Sie sind durch Quecksilbernäpfe hintereinander geschaltet.  $R$  ist ein Regulierwiderstand,  $L$  der zu untersuchende Kupferstab mit den Abzweigdrähten  $a, b, c, t$  das Normalthermometer. Die Drähte  $\alpha$  und  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$ ,  $\varepsilon$  und  $\varphi$  sind Abzweigungen, zwischen denen jeweilen ein Widerstand von  $0,01 \Omega$  liegt, während zwischen  $\beta$  und  $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\varepsilon$  die Anschlussstücke der Normalwiderstände und die Quecksilbernäpfe liegen.  $MV$  ist ein grosses Weston-Millivoltmeter, bei dem für 1 Millivolt noch ca.  $0,4$  mm Ausschlag entstanden.  $G$  ist ein Edelmann'sches Galvanometer.

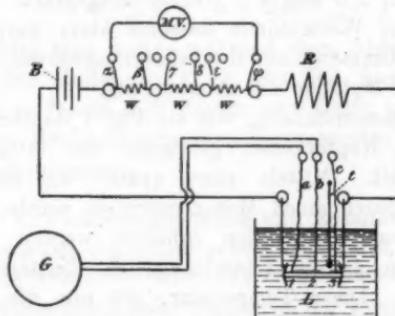


Fig. 2.

meter von grosser Empfindlichkeit. Es war weiter eine derartige Anordnung getroffen, dass die Galvanometerkonstante jederzeit leicht bestimmt werden konnte.

Wird jetzt durch Lesung am Millivoltmeter der Hauptstrom und durch Lesung am Galvanometer der Zweigstrom über  $aGb$ ,  $aGc$  und  $bGc$  bestimmt, so können daraus die Widerstände  $1\ 2$ ,  $1\ 3$  und  $2\ 3$  leicht gefunden werden, wenn der Widerstand von Galvanometer und Zuleitung bekannt ist. Dieser Widerstand und dessen Temperaturcoefficient wurde aber mittels Messbrücke genau bestimmt. Das Galvanometer befand sich für alle Messungen auf einer Ebonitplatte und unter einem doppelwandigen Kartonkasten gemeinsam mit einem in  $0,5^\circ$  geteilten Thermometer, sodass dessen Temperatur, die sich nur sehr langsam veränderte, genau verfolgt werden

konnte. An den Lesungen waren verschiedene Correctionen nötig. Die Angaben des Millivoltmeters wurden corrigirt, erstens gestützt auf das Ergebnis seiner Aichung mit dem Compensationsapparat, zweitens mit Rücksicht auf die Widerstände, die zwischen dem ersten und zweiten und dem zweiten und dritten Normalwiderstand lagen in Form der Anschlussstücke und Quecksilbernäpfe. Diese Correctionen wurden dadurch ermittelt, dass das Millivoltmeter direct auf  $\beta\gamma$  und  $\delta\varepsilon$  geschaltet wurde.

Die Galvanometerlesungen wurden corrigirt auf Proportionalität der Ausschläge zum durchgehenden Strom, gestützt auf direct vorhergehende Messung; in Bezug auf thermoelektrische Einflüsse, durch Beobachtung mit und ohne Hauptstrom und in Bezug auf Widerstandsänderung im Galvanometerkreis, durch Reduction auf eine mittlere Galvanometertemperatur. Eine merkliche directe Wirkung des Hauptstromes auf das Galvanometer war nicht vorhanden.

Die Beobachtungen wurden in symmetrischer geschlossener Reihe durchgeführt nach folgendem Schema:

$t_{galv.}$	$\Delta P$ Millivoltmeter	$t$	Lesung am Galvanometer	$s$
17,9	→ 0,693	→ 19,9	741,0 460,6 741,1	280,4 280,5 280,7
17,9	← 0,6925	← 20,0	460,4	
17,9	0,6927	19,95	—	280,53

Die Columnen enthalten der Reihe nach die Temperatur des Galvanometers, die Lesung am Millivoltmeter, die Temperatur des Kupferstabes und die Lesungen am Galvanometer, zwischen denen der Strom im Galvanometerkreis jeweilen gekehrt wurde, und endlich die beiderseitigen Ausschläge am Galvanometer. Durch die Pfeile ist die zeitliche Reihenfolge der Beobachtungen angedeutet.

Werden diese Grössen in der oben angedeuteten Weise corrigirt, so kommt:

$$\Delta P = 0,6630 \text{ Volt}, \quad s = 280,0 \text{ Sct.}, \quad t = 20,11^\circ.$$

Es wurde gefunden der Widerstand des Galvanometers samt Zuleitung:

$$W_g = 42,65 \Omega \text{ bei } t_{\text{galv.}} = 17,9^\circ,$$

die Empfindlichkeit des Galvanometers:

$$E = 3,2464 \times 10^{-8} \text{ Amp. pro 1 Sct.}$$

Daraus ergiebt sich:

$$W_{1,2} = 0,000017542 \text{ bei } 20,11^\circ.$$

Stellen wir diese und die weiteren in gleicher Weise ausgeführten Messungen zusammen, so kommt:

#### I. Messung.

$$W_{1,2} = 0,000017542 \Omega \quad W_{2,3} = 0,000017582 \Omega \quad W_{1,3} = 0,000035119 \Omega \\ \text{bei } 20,11^\circ \qquad \qquad \qquad \text{bei } 20,27^\circ \qquad \qquad \qquad \text{bei } 20,31^\circ$$

#### II. Messung.

$$W_{1,2} = 0,000018223 \Omega \quad W_{2,3} = 0,000018241 \Omega \quad W_{1,3} = 0,000036455 \Omega \\ \text{bei } 29,69^\circ \qquad \qquad \qquad \text{bei } 29,70^\circ \qquad \qquad \qquad \text{bei } 29,69^\circ$$

#### III. Messung.

$$W_{1,2} = 0,000018257 \Omega \quad W_{2,3} = 0,000018281 \Omega \quad W_{1,3} = 0,000036605 \Omega \\ \text{bei } 29,875^\circ \qquad \qquad \qquad \text{bei } 30,055^\circ \qquad \qquad \qquad \text{bei } 30,825^\circ$$

Berechnet man aus der Formel

$$W_{r+20} = W_{20}(1 + \alpha r)$$

die Grösse  $\alpha$  dadurch, dass Messung 2 und 3 zum Mittel vereinigt werden, so lässt sich mit dem gefundenen  $\alpha$  die nachfolgende Tabelle ausfüllen, die einen Ueberblick giebt über die Grösse der Abweichungen der Messungen untereinander.

	Temp. des Cu $t$	$W_{1,2} \times 10^5$ in $\Omega$	$W_{2,3} \times 10^5$ in $\Omega$	$W_{1,3} \times 10^5$ in $\Omega$	$W_{1,3} \times 10^5$ in $\Omega$ ber. aus $W_{1,2} + W_{2,3}$	Ab- weichung in %
I. Messung	20°	1,7534	1,7562	3,5074	3,5096	+0,63
II. , ,	30	1,8245	1,8268	3,6499	3,6508	+0,25
III. , ,	30	1,8266	1,8275	3,6558	3,6541	-0,47

Die kleinen Abweichungen der Werte  $W_{1,2} + W_{1,3}$  vom Werte  $W_{1,3}$ , die in der letzten Column angeführt sind, dürfen zeigen, dass diese Widerstandsbestimmung mit ausreichender Schärfe gelungen ist.

Als Mittelwert ergibt sich für das ganze Stück:

$$(W_{1\beta})_{t=20^\circ} = 0,00003508 \Omega, \quad (W_{1\beta})_{t=30^\circ} = 0,000036526,$$

somit

$$\alpha_{20^\circ} = 0,004108$$

und weil der Drahtdurchmesser 0,703 cm und die Länge des Stückes 1 bis 3 8,00 cm war, kommt als spezifischer Widerstand des  $\text{cm}^3$  in absoluten Einheiten bei  $20^\circ$

$$\omega_{20^\circ} = 1702,5.$$

#### B. Bestimmung des äusseren Wärmeleitungsvermögens.

Dieses ist nur von sehr untergeordneter Bedeutung in den vorliegenden Versuchen, weil der Wärmeleiter kurz und verhältnismässig dick ist. Es genügt daher eine angenäherte Bestimmung. Da das äussere Wärmeleitungsvermögen keine Constante des Materials ist, sondern auch stark von den äusseren Umständen abhängt, so wurde die Bestimmung so vorgenommen, dass dabei die Verhältnisse möglichst genau dieselben sind wie bei der Versuchsanordnung für die Bestimmung des inneren Wärmeleitungsvermögens (vgl. Fig. 3, weiter unten).

Zu diesem Zweck wurde ein Kupferstäbchen von gleichem Querschnitt wie dasjenige, das für die Bestimmung des inneren Wärmeleitungsvermögens gedient hatte, in der Axe einer Glaskugel aufgehängt mit je drei an seinen Enden befestigten Coconfäden. Die Glaskugel war mit einem Ansatzrohr versehen, ähnlich wie die weiter unten durch Fig. 3 dargestellte, nur mit dem Unterschiede, dass diese Röhre an beiden Enden verengt war, sodass sie leichter dicht abgeschlossen werden konnte.

Die Länge  $l$  und die Masse  $m$  des Stabes betrugen bez.

$$l = 9,05 \text{ cm}, \quad m = 31,38 \text{ g.}$$

In der Mitte des Stabes befand sich in einer feinen Bohrung die eine Lötstelle eines Thermoelementes aus Eisen-Constantan. Die andere Lötstelle war im Ansatzrohr untergebracht, das gegen den Leiter hin, nach unten, durch Watte abgeschlossen war, während es oben, wo die Leitungsdrähte

ins Freie traten, wasserdicht abgeschlossen war. Nachdem das Ganze etwa  $15^{\circ}$  über die Temperatur des Wassers im bereits erwähnten Kessel erwärmt war, wurde es in dieses Wasser getaucht und nach Verfluss von einigen Minuten mit der Beobachtung der Temperatur der Stabmitte durch Ablesung des Galvanometerausschlages von Minute zu Minute begonnen.

Aus dem logarithmischen Decrement für die Abkühlung des Kupferstabes ergibt sich bei bekannter spezifischer Wärme das äussere Wärmeleitvermögen  $\lambda$ .

Es wurde die nachfolgende Reihe beobachtet:

Zeit	Ausschlag $s$	$\log s$	Decrement $\delta$
0'	208,5	2,3191	—
1'	184,7	2,2665	—
2'	163,5	2,2135	—
3'	145,3	2,1624	—
4'	129,8	2,1134	—
5'	116,1	2,0649	—
6'	104,3	2,0182	—
7'	93,8	1,9722	—
8'	84,5	1,9269	—
9'	75,2	1,8762	0,04329
10'	67,8	1,8312	0,04353
11'	61,0	1,7853	0,04282
12'	55,4	1,7435	0,04189
13'	49,1	1,6911	0,04223
14'	43,6	1,6395	0,04254
15'	39,2	1,5933	0,04249
16'	35,2	1,5465	0,04257
17'	31,7	1,5011	0,04258
18'	28,3	1,4518	0,04244
19'	25,3	1,4031	0,04281
20'	22,5	1,3522	0,04331
21'	20,3	1,3075	0,04360
22'	18,3	1,2625	0,04286
23'	16,3	1,2122	0,04273
24'	14,8	1,1703	0,04230
25'	13,1	1,1173	0,04292
26'	11,7	1,0682	0,04329
27'	10,7	1,0294	0,04214

Mittel = 0,04275

Daraus kommt:

$$h = \frac{2,303 \delta \cdot m \cdot c}{9 \cdot 60 \cdot 0} = 0,000254 \text{ (G.C.S.)},$$

wenn die Oberfläche  $\delta = 20,7 \text{ (cm}^2\text{)}$  und  $c = 0,092 \text{ (g-Cal.)}$ .

Es ist also:

$$\frac{hp}{q} = 0,00144$$

und

$$\frac{hp}{xzq} = 0,00154,$$

wenn man näherungsweise setzt:

$$x = 0,94.$$

Davon geht die erste Grösse in den variablen, die zweite in den stationären Zustand ein.

#### C. Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens aus der stationären Temperaturverteilung.

Die Temperaturmessung geschah mittels Thermoelementen aus Eisen und Constantandraht von 0,1 mm Durchmesser.

Diesen Draht hatten mir die Herren Jaeger und Diesselhorst von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in dankenswertester Weise zur Verfügung gestellt. Die Combination war von den beiden Herren auf ihre Thermokraft untersucht im Intervall von  $0-110^\circ$  und sie haben dafür gefunden:

$$\frac{de}{dt} = 52,25 + 0,056t - 0,00018t^2 \text{ (Mikrovolt)}$$

mit 1—2 Promille individueller Abweichung.

An drei Termoelementen aus dieser Combination wurde meinerseits für das Temperaturintervall Kühlwasser der Leitung und Siedetemperatur eine Nachprüfung vorgenommen. Der Unterschied der drei Exemplare war im Mittel 1,2 Promille und blieb im Maximum kleiner als 2 Promille. Der Mittelwert aller drei Elemente stimmte bis auf 0,4 Promille mit dem aus der Formel berechneten Wert überein. Allen weiteren

Rechnungen liegt die Annahme zu Grunde, die Thermoelemente aus dieser Drahtcombination seien identisch und ihre Thermokraft sei nach der obenstehenden Formel zu berechnen.

Für die Bestimmung des Leitungsvermögens waren folgende Anordnungen getroffen. An Stelle der drei Kupferdrähte, die zur Bestimmung des specifischen Widerstandes gedient hatten, wurden die einen Lötstellen von drei Thermoelementen gesetzt. Bei der Bildung der Lötstellen wurde die doppelte Seidenumspinnung der Thermoäthane nur wenig zurückgeschoben, die Lötzung vorgenommen und die Seide soweit als möglich wieder vorgeschoben. Der unterste blanke Teil wurde durch Eintauchen in flüssigen Schwefel isolirt durch eine sehr dünne Schwefelschicht. Die so gebildete Lötstelle wurde dann unter kräftiger Pressung mit Stanniol umwickelt und so in eine der 0,4 mm weiten und 3,5 mm tiefen Ausbohrung des Kupferstabes vollständig hinunter gedrückt. Es war notwendig, dass die Lötstellen vom Stab isolirt waren, und dass doch ein guter Temperaturausgleich zwischen Stab und Lötstelle stattfinden konnte. Beides wurde durch dieses Verfahren erreicht, wie aus Versuchen hervorging, wo die Isolation nicht vorgenommen war. In diesem Falle waren die Beobachtungen aber sehr weitläufig und beschwerlich und weniger genau.

Die Thermoäthane waren nur wenige Centimeter lang, an sie wurden weiche isolirte Kupferdrähte gelötet. Der Kupfer-

stab mit den Endplatten und Thermoelementen wurde in eine Glaskröse *D*, Fig. 3, mit Ansatzrohr *E* eingesetzt. Längs des Ummanges der Kupferscheibe wurde der Zwischenraum mit je einem Gummiring und mit Enamelfarbe wasserdicht ausgefüllt. Die anderen Lötstellen und die Verbindungen der Constantandrähte auf den Kupferdrähten waren im Ansatzrohr *E* mit Seide gut voneinander isolirt untergebracht. Zum Schutze dieser Lötstellen gegen Strahlung und insbesondere gegen warme Convectionsströme der Luft vom Kupferstab aus,

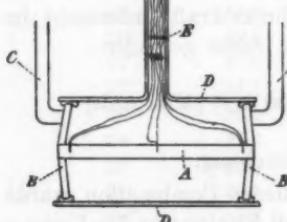


Fig. 3.

war Watte von unten in die Röhre *E* eingeschoben und von

aussen ein Mantelrohr über  $E$  gestülpt und der Zwischenraum mit Watte ausgefüllt. Das Rohr  $E$  war oben, wo die Kupferdrähte herauskamen, mit Gummibändern und Lack gleichfalls dicht verschlossen. Das Ganze wurde alsdann in dem bereits erwähnten Kessel unter Wasser gesetzt.

Die Bespülung der Stabenden geschah mittels einer durch einen Motor getriebenen Schraube mit Röhrenleitung, deren zwei Mundstücke etwa 0,5 cm vor den Enden des Kupferstabes sich befanden. (Die Schraube und ein Teil der Röhrenleitung ist in der Figur nicht gezeichnet.) Durch diesen Rührer wurde ein kräftiger Wasserstrahl gegen jedes Leiter-

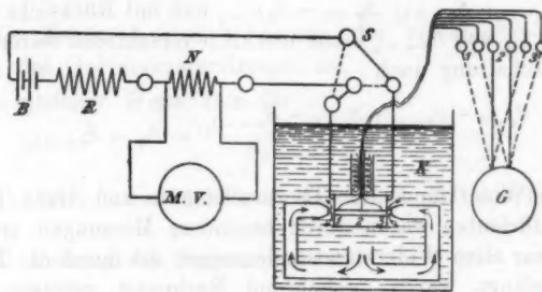


Fig. 4.

ende samt Endplatte getrieben und zugleich die ganze Wassermasse in gleichmässiger Circulation erhalten. Die Wassertemperatur wurde mit dem oben erwähnten Thermometer gemessen.

Fig. 4 giebt Aufschluss über die Schaltungen. Hier bedeutet  $B$  eine Batterie für grosse Stromstärken,  $R$  einen ebensolichen Regulirwiderstand und  $N$  einen Normalwiderstand von  $0,001 \Omega$  mit Wasserkühlung zur Messung grosser Ströme dienend. Der Rührer für diesen Normalwiderstand wurde mittels Schnurlauf durch den gleichen Motor getrieben, der die Bespülung des Wärmeleiters besorgte.  $M.V.$  ist das oben besprochene Millivoltmeter,  $S$  eine Vorrichtung zum Stromwenden,  $K$  der Kessel mit Wärmeleitungsapparat und  $G$  das Edelmann'sche Galvanometer zum Anschluss an die verschiedenen Thermo-elemente.

Für diese Messungen war das Galvanometer mittels zweier grosser Magnete astasirt, sodass seine Empfindlichkeit ungefähr verdoppelt war. Auch hier konnte die Empfindlichkeit jederzeit rasch ermittelt werden durch besondere Anordnung.

Der Regulirwiderstand  $R$  bestand aus 2 mm starken Neusilberdrähten unter Wasser, diese wurden mit ca. 100 Amp. beansprucht. Dieser Widerstand hat sich vorzüglich bewährt, er wurde nach meinen Angaben in der mechanischen Werkstätte des Institutes hergestellt.

Durch entsprechende Schaltung der Thermoelemente konnten bestimmt werden die Temperaturen  $S_{x=-l_1}$ ,  $S_{x=+l_1}$ ,  $S_{x=0}$ ,  $S_{x=0} - S_{x=+l_1}$ ,  $S_{x=0} - S_{x=-l_1}$  und mit Rücksicht darauf, dass  $S_{x=+l_1}$  und  $S_{x=-l_1}$  kaum merklich verschieden waren durch Parallelschaltung auch

$$\frac{S_{x=0} - S_{x=-l_1} + S_{x=0} - S_{x=+l_1}}{2} = S_{x_0} - S_{x=\pm l_1}.$$

Die Widerstände der Thermoelemente und deren Temperaturcoefficienten waren durch besondere Messungen ermittelt und es war allen Widerstandsänderungen, die durch die Temperatur bedingt waren, gebührend Rechnung getragen. Bezeichnet man mit  $W_{s=-l_1}$ ,  $W_{s=+l_1}$  und  $W_s$  die Widerstände der einzelnen Thermoelemente, bez. der betreffenden Schaltung derselben, wie sie zur Messung von  $S_{x=-l_1}$ ,  $S_{x=+l_1}$  und  $S_{x=0} - S_{x=\pm l_1}$  dienten, so ergab sich:

$$(W_{s=-l_1})_{t=17^\circ} = 10,15 \Omega, \quad (W_{s=+l_1})_{t=17^\circ} = 10,305 \Omega,$$

$$(W_{s=0})_{t=17^\circ} = 14,25 \Omega.$$

Für  $W_s$  war der Temperaturcoefficient

$$\alpha_{W_s} = 0,000572.$$

Der Widerstand von Galvanometer und Zuleitung und dessen Temperaturcoefficient ergaben sich zu:

$$W_g = 42,77 \Omega \quad (t_{galv.} = 19,3^\circ), \quad \alpha_{W_g} = 0,00352.$$

Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt.

I. Bestimmung von  $S_{x=-l_1}$  und  $S_{x=+l_1}$ :

Galvanometerlesung und Ausschlag ohne Strom		Lesung am Millivolt- meter $\Delta P$	Galvanometerlesung und Ausschlag mit Strom	Galvanometerlesung und Ausschlag ohne Strom
$S_{x=-l_1}$				
1. 562,2	1,4	0,3665	1. 603,8	1. 563,6
2. 560,8		0,3660	2. 583,2	2. 558,8
1. 562,3	1,5	0,3655	1. 604,0	1. 563,2
2. 560,7	1,6			2. 558,8
	1,5	0,3660	70,7	
$t_{\text{galv.}} = 17,85^\circ$		$t = 14,65^\circ$	$s = 67,7$	$\Delta P = 0,3660 \text{ Volt}$

Die Zahlen 1. und 2. deuten die verschiedenen Richtungen des Galvanometerstromes an.

In gleicher Weise kam für

$$S_{x=+l_1}$$

$$t_{\text{galv.}} = 17,85^\circ, \quad t = 14,65^\circ, \quad s = 60,6, \quad \Delta P = 0,3678 \text{ Volt}.$$

## II. Aichung des Galvanometers:

$$E = 1,6369 \times 10^{-8} \text{ Amp. pro 1 Sct. beiderseit. Ausschlages.}$$

III. Bestimmung von  $S_{x=0} - S_{x=\pm l_1}$ :

Die Thermoelemente werden derart geschaltet, dass der Strom ein Maass für  $S_{x=0} - S_{x=\pm l_1}$  ist.

Galvanometer- lesung und Ausschlag ohne Strom	Temp. des Cu- Stabes	Lesung am Millivoltmeter	Galvanometer- lesung und Ausschlag mit Strom	Galvanometer- lesung und Ausschlag ohne Strom
1. 563,3	6,7	14,72°	0,3680	1. 646,5
2. 556,6	6,6		0,3670	2. 488,3
1. 562,2	6,6		0,3660	1. 645,8
2. 556,8	6,4	14,80°	0,3655	2. 488,2
	6,6		0,3653	1. 645,8
			0,3650	2. 488,5
$t_{\text{galv.}} = 17,75^\circ$			157,6	157,6
			157,6	157,8
			157,8	
$t_{\text{galv.}} = 17,75^\circ$		$t = 14,76^\circ$	$\Delta P = 0,3661 \text{ V.}$	$s = 163,8 \text{ Set.}$

Aehnlich ergab sich weiter, wenn der Heizstrom gekehrt wurde:

#### Stromrichtung II.

$$t_{\text{galv.}} = 17,70^\circ, \quad t = 14,82^\circ, \quad \Delta P = 0,3649 \text{ Volt}, \quad s = 162,2 \text{ Set.}$$

#### Stromrichtung I.

$$t_{\text{galv.}} = 17,75^\circ, \quad t = 14,92^\circ, \quad \Delta P = 0,3638 \text{ Volt}, \quad s = 162,1 \text{ Set.}$$

#### Stromrichtung II.

$$t_{\text{galv.}} = 17,70^\circ, \quad t = 14,97^\circ, \quad \Delta P = 0,3627 \text{ Volt}, \quad s = 161,1 \text{ Set.}$$

#### IV. Aichung des Galvanometers:

$$E = 1,6355 \times 10^{-8} \text{ Amp. pro 1 Set.}$$

Es sind fünf solche Reihen ausgeführt worden, bei denen der Heizstrom zum Teil sehr verschieden war.

Corrigirt man die Beobachtungen, wie früher, wobei bemerkt sein mag, dass beim vorliegenden Zustand des Galvanometers und bei den kleinen Ausschlägen die Correctur auf Proportionalität zwischen Strom und Ausschlag sich auf die Reduction der Ausschläge beschränkte und benutzt Formel (13), worin man setzt:

$$J = 4,20 \times 10^7,$$

$$x = 0,95 \text{ (Näherungswert)},$$

so ergiebt sich die nachfolgende Tabelle:

Reihe	$t$ Temp. des Kühl- wassers	$S_x = \pm l_1$ von $t$ an gerechnet	$S_x = 0$ $- S_x = \pm l_1$	$I$ in Weber	$\omega_0$	$x$ (G.C.S.)
1	14,92	1,05 $^\circ$	2,885 $^\circ$	35,77	1667,2	0,9504
2	15,14	0,75	1,977	29,985	1668,8	0,9516
3	15,33	0,44	1,238	23,69	1670,1	0,9490
4	13,50	1,05	2,855	35,92	1657,1	0,9462
5	13,93	0,96	2,863	35,92	1660,2	0,9448

Giebt man den Resultaten der 1., 2., 3., 4., 5. Reihe respective die Gewichte 3, 2, 1, 3, 3 mit Rücksicht darauf, dass die Werte  $S_{z=0} - S_{z=\pm l_1}$  dort in diesem Grössenverhältnis stehen, so ergiebt sich aus dem stationären Temperaturzustand für  $\alpha$  der Mittelwert

$$\alpha = 0,9480 \text{ (G.C.S.)}.$$

Aus der letzten Columnne der oben stehenden Tabelle geht hervor, dass, wie dies verlangt werden muss, die Grösse des Heizstromes ohne Einfluss ist auf  $\alpha$ .

In der Einleitung wurde gesagt, dass die Grösse  $W$  in Gleichung (1), welche Gleichung den Wärmeaustausch in den vom Kühlwasser bespülten Endflächen beherrscht, constant sei und speciell unabhängig sei vom Temperaturgefälle im Endquerschnitt.

Da diese Annahme von fundamentaler Bedeutung ist für die vorliegende einfache Berechnungsart der Versuche, so will ich die Gelegenheit, das Gesagte an den vorhergehenden Beobachtungen zu beweisen, nicht unbenutzt vorübergehen lassen, obschon wir auch später bei der Behandlung des variablen Zustandes wieder auf die Frage zurückkommen.

Wir bilden mit Hülfe von Gleichung (10)

$$\frac{S_{z=0} - S_{z=\pm l_1}}{S_{z=\pm l_1}} = \frac{l_1^2 \left( 1 + \frac{1}{12} \nu^2 l_1^2 + \frac{1}{360} \nu^4 l_1^4 \right)}{2 l W \left( 1 + \frac{1}{6} \nu^2 l^2 + \frac{1}{120} \nu^4 l^4 \right) + l^2 - l_1^2 - \frac{1}{12} (\nu^2 l^4 - l_1^4) + \dots} \\ = \frac{l_1^2}{2 l W + (l^2 - l_1^2)}.$$

Weil  $\nu^2$  eine sehr kleine Grösse ist, kann man sie und ihre Potenzen vernachlässigen und hat im Quotienten ein Maass für die Grösse  $W$ .

In den drei ersten Versuchsreihen war die Stromstärke, also auch das Temperaturgefälle im Endquerschnitt, verschieden. In der nachfolgenden Tabelle sind für diese drei Versuchsreihen obige Quotienten gebildet; sind sie constant, so gilt dasselbe für die Grösse  $W$  und es liegt dann darin der Nachweis, dass diese Grösse vom Temperaturgefälle am Stabende unabhängig ist.

Reihe	$S_{x=0} - S_{x=l_1}$	$S_{x=l_1}$	$S_{x=0} - S_{x=\pm l_1}$
	$= C \cdot \left( \frac{d \varrho}{dx} \right)_{x=l_1}$		$\frac{S_{x=0} - S_{x=\pm l_1}}{S_{x=\pm l_1}}$
1	2,835	1,030	2,75
2	1,977	0,747	2,65
3	1,238	0,441	2,81

Da auf die scharfe Ermittelung der Grössen  $S_{x=\pm l_1}$ , die sonst nur als Correctionsglieder auftreten, kein grosses Gewicht gelegt wurde bei der Ausführung der Versuche, so kann die vorliegende Constanz der Quotienten, wie sie die letzte Kolumne zeigt, als befriedigend bezeichnet werden, insbesondere, da durch die Quotienten kein Gang in der Grösse  $W$  zum Ausdruck kommt.

#### D. Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens aus dem variablen Zustand.

Zu dem Ende wurde die Abkühlung vom stationären Zustande aus durch Ablesung des Galvanometerausschlages von fünf zu fünf Secunden verfolgt. Es wurde auf diese Weise bestimmt der zeitliche Verlauf der Grössen  $S_{x=0} - S_{x=l_1}$ ,  $S_{x=0}$  und  $S_{x=l_1}$ . Für jede Temperatur wurden fünf Beobachtungsreihen ausgeführt und diese zum Mittel vereinigt. Die nachfolgende Tabelle enthält die Mittelwerte, sowie die für die Erreichung des stationären Zustandes verwendete Stromstärke I und den zugehörigen Widerstand im Galvanometerkreis.

Zeit	$S_{x=0} - S_{x=\pm l_1}$	$S_{x=0}$	$S_{x=\pm l_1}$
5"	55,32	77,85	20,93
10	27,57	38,72	11,53
15	15,72	22,22	6,27
20	7,85	11,17	3,24
25	4,58	6,85	1,90
30	2,25	3,30	1,02
35	1,30	2,05	0,63
40	0,68	1,05	0,22
5", 15" etc.	$I = 356,0 \text{ Amp.}$ $W = 56,78 \Omega$	$I = 350,9 \text{ Amp.}$ $W = 51,99 \Omega$	$I = 352,8 \text{ Amp.}$ $W = 47,70 \Omega$
10", 20" etc.	$I = 352,5 \text{ Amp.}$ $W = 56,99 \Omega$	$I = 350,6 \text{ Amp.}$ $W = 51,69 \Omega$	$I = 351,7 \text{ Amp.}$ $W = 47,82 \Omega$

Werden diese Lesungen, soweit nötig, corrigirt und dann auf gleiche Stromstärke und gleichen Widerstand reducirt, so liefern sie mit Hülfe von Gleichung (23) die Werte von  $\lambda_1$ , die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Die erste Column enthält die Zeit, die zweite den Wert von  $\lambda_1$  aus  $S_{x=0} - S_{x=\pm l_1}$  und  $S_{x=\pm l_1}$  berechnet, die dritte enthält  $\lambda_1$  berechnet aus  $S_{x=0}$  und  $S_{x=\pm l_1}$ , die vierte endlich das Mittel aus den beiden vorigen Columnen und die letzte enthält die Gewichte, mit welchen versehen die Werte zum Mittel vereinigt sind. Diese Gewichte sind den abgerundeten Ausschlägen, aus denen die betreffenden  $\lambda_1$  berechnet sind, proportional angenommen, nur dem ersten Wert wurde das Gewicht 10 statt 20 beigelegt, weil dort die rasche Bewegung die scharfe Ablesung sehr erschwerte und weil die Eigenbewegung des Galvanometers noch nicht abgeklungen war.

Zeit	$\lambda_1$ (aus $S_{x=0} - S_{x=\pm l_1}$ )	$\lambda_1$ (aus $S_{x=0}$ )	$\lambda_1$ Mittel	Gewicht
5"	0,330	0,330	0,330	10
10	0,326	0,324	0,325	10
15	0,328	0,328	0,328	6
20	0,327	0,325	0,326	3
25	0,326	0,324	0,325	2
30	0,323	0,321	0,322	1
35	0,319	0,322	0,320	0,6
40	0,336	0,345	0,340	0,2
Mittel: 0,3270				

Die Constanz ist befriedigend, abgesehen von den drei letzten Werten, dort sind aber die Ausschläge, die zur Berechnung gedient haben, so klein, dass keine bessere Ueber-einstimmung erwartet werden darf. Diese Constanz und insbesondere die Thatsache, dass sich in  $\lambda_1$  bei abfallender Temperatur kein Gang bemerkbar macht, beweist wieder, dass die Eingangs gemachte Annahme über den Wärmefluss in den bespülten Grenzflächen in befriedigender Weise mit den Beobachtungen übereinstimmt, speciell auch, dass der Temperatursprung zwischen Kühlwasser und Leiterende dem Temperaturgefälle am Leiterende proportional ist.

Mit Formel (27) ergibt sich:

$$2 L = 9,81 \text{ cm}.$$

Eine Ueberschlagsrechnung zeigt, dass an Stelle der wirklichen Länge 9,50 cm, wovon 0,8 cm in den Kupferplatten stecken, die Länge  $l = 9,00$  in die Rechnung einzuführen wäre. Würde man dies thun, so würde, da  $l$  quadratisch in  $x$  ein geht, das Leitvermögen um ca. 12 Proc. zu klein.

Bevor wir zur Bestimmung der logarithmischen Decrementa übergehen können, müssen die beobachteten Ausschläge corrigirt werden mit Rücksicht auf die Eigenbewegung des Magnetsystems im Galvanometer. Zu dem Zwecke wurde die Schwingungsdauer und Dämpfungsconstante des Galvanometers bestimmt und gefunden:

$$T = 10,72'', \quad \lambda = 1,050.$$

Hieraus ergiebt sich nach Formel (37<sup>bis</sup>)

$$a = 0,452, \quad b = 0,586$$

und unter Benutzung von Formel (21) erhält man, da

$$l = 4,75, \quad \lambda_1 = 0,327,$$

$$B_1 = + 2 R \times 5,93,$$

$$B_2 = - 2 R \times 1,995,$$

$$B_3 = + 2 R \times 0,047,$$

$$S = + 2 R \times 5,778.$$

Mit dem Näherungswert für das Decrement des Temperaturabfalles:

$$2,309 \delta = 0,125,$$

woraus mit Formel (36) und (18) kommt:

$$\Delta_2 = 1,109,$$

findet man alsdann unter Benutzung von Formel (37):

$$\varphi(5'') = C \cdot (v)_{t=5''} (1 + 0,0352),$$

$$\varphi(10'') = C \cdot (v)_{t=10''} (1 - 0,00665),$$

$$\varphi(15'') = C \cdot (v)_{t=15''} (1 + 0,0012).$$

Werden jetzt die Lesungen mit Rücksicht auf obige Werte corrigirt, so kommen die folgenden Tabellen, die die Decrementa des Temperaturabfallen enthalten.

Die erste Tabelle enthält die Ergebnisse aus der Beobachtung von  $S_{x=0} - S_{x=\pm t_1}$ , die zweite diejenigen aus der Beobachtung von  $S_{x=0}$  und  $S_{x=\pm t_1}$ .

I.

II.

Zeit	$S_{x=0} - S_{x=\pm t_1}$ direct beob.	$\delta \cdot 10$	Gewicht	$S_{x=0} - S_{x=\pm t_1}$ durch Diff.-Bildung	$\delta \cdot 10$	Gewicht
5''	58,36			56,70		
10	27,75			28,29		
15	15,70	0,5315	10	16,48	0,5366	10
20	7,85	0,5484	10	8,19	0,5383	10
25	4,58	0,5350	5	4,62	0,5524	6
30	2,25	0,5427	2,5	2,36	0,5404	3
35	1,30	0,5470	1,5	1,48	0,4948	1,5
40	0,68	0,5529	0,8	0,85	0,4435	0,7
45	0,38	0,5341	0,4	Mittel: 0,5364		
Mittel: 0,5400						

Auch hier sind die Decrementa  $\delta$  mit verschiedenen Gewichten belegt, welche Gewichte jeweilen in der letzten Columnen der Tabelle angeführt sind. Maassgebend für das Gewicht war die Differenz der Ausschläge, aus denen das betreffende Decrement ermittelt ist, nur beim ersten Decrement ist ein kleineres Gewicht eingeführt aus bereits früher besprochenen Gründen.

Soweit, als die Ausschläge nicht schon sehr klein sind, zeigen die Decrementa keine zu grossen Abweichungen untereinander.

Bestimmt man jetzt mit Formel (25) die Grösse  $\alpha$  das Wärmeleitungsvermögen aus dem variablen Zustand, so ergibt sich:

$$\alpha = 0,9382 \text{ (G.C.S.)}$$

Dabei ist gesetzt:

$$\rho = 8,914 \text{ und } c = 0,0921 \text{ (18°),}$$

wo  $\rho$  an dem Stabe selbst besimmt, während  $c$  den Beobachtungen von Bède und Naccari entnommen ist.

Wir hätten also gefunden:

aus stationärem Temperaturzustand:  $\alpha = 0,9480 \text{ (G.C.S.)}$ ,

aus variabelm Temperaturzustand:  $\alpha = 0,9382 \text{ (G.C.S.)}$ .

Der Unterschied beträgt 1 Proc., was mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Messung nicht zu viel ist. Man kann deshalb wohl sagen, dass beide Bestimmungsarten, in correcter Weise durchgeführt dasselbe Resultat liefern.

Die Bestimmung von  $\alpha$  aus dem variablen Zustand dürfte etwas weniger scharf sein, weil dort durchweg kleine Ausschläge beobachtet wurden.

Die nachfolgende Tabelle zeigt einen Vergleich mit den neuesten Resultaten anderer Beobachter. Es sind zu diesem Vergleich auch noch die Quotienten beider Leitvermögen  $\alpha/x$  herangezogen. Meinem Wert liegt das Mittel aus den beiden Werten für  $\alpha$  und der reciproke Wert des specifischen Widerstandes bei 18° zu Grunde.

#### Substanz: Reines Kupfer.

$\alpha$	$\frac{\alpha}{x}$ (bei 18°)	Beobachter
0,9480	1595	Schaufelberger
0,9382		"
0,917 (Cu III)	1598	Jaeger u. Diesselhorst
0,876 (Cu II)	1583	" "
0,934	1630	Grüneisen

Kupfer II und III von Jaeger und Diesselhorst stammen aus verschiedenen aber sehr zuverlässigen Bezugsquellen. Mit Rücksicht auf die Differenz in  $\alpha$  zwischen Kupfer II und III, die Jaeger und Diesselhorst als im Material begründet gefunden haben, kann man die Ueber-einstimmung aller Werte als eine gute bezeichnen. Die voll-kommene Uebereinstimmung meines Wertes von  $\alpha/\alpha$  mit den Werten, die Jaeger und Diesselhorst von der physikalisch-technischen Reichsanstalt beobachtet, erscheint bemerkenswert.

#### 4. Zusammenstellung der Resultate.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können kurz, wie folgt, zusammengefasst werden:

1. Bei der Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens von guten Leitern ist die Annahme, dass mit Wasser bespülte Flächen die Temperatur des Spülwassers annehmen, durchaus unzulässig. Bei Kupfer beträgt der Fehler, den diese Annahme in den Wert des Leitungsvermögens einführt, über 10 Proc.

2. Die in dieser Arbeit angegebene Gleichung (1), die den Wärmeaustausch in einer derartig bespülten Endfläche beherrscht, wird durch die Versuche vollkommen bestätigt und gestattet, gestützt auf sehr einfache Berechnung, eine exacte Bestimmung des inneren Wärmeleitungsvermögens.

3. Der Temperatursprung zwischen Kühlwasser und Endquerschnitt des Leiters kann in erster Annäherung auch dadurch berücksichtigt werden, dass man den Leiter um eine, aus dem Versuch zu bestimmende Strecke, länger voraussetzt und diese neue Länge in die Berechnungsweise einführt, die das Vorhandensein eines Temperatursprungs negirt.

4. Aus dem stationären und variablen Temperaturzustand gehen Werte für das Leitungsvermögen hervor, die die Beobachtungsfehler kaum übersteigen, sodass diese prinzipiell verschiedenen Methoden als zum gleichen Resultat führend betrachtet werden können.

5. Der gefundene Wert für das Wärmeleitungsvermögen des Kupfers stimmt mit den Werten anderer Beobachter gut überein im Rahmen des in der Verschiedenheit der Materialien zu erwartenden Bereiches.

Der Quotient beider Leistungsvermögen zeigt mit dem von Jaeger und Diesselhorst gefundenen vollkommene, und mit dem von Grüneisen beobachteten gute Uebereinstimmung.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Herrn Prof. Dr. J. Pernet den wärmsten Dank auszusprechen für die mir zur Ausführung dieser Arbeit gütigst zur Verfügung gestellten Mittel.

Zürich, September 1901.

(Eingegangen 3. Januar 1902.)

spur, als ihm zugesetzte Flüssigkeiten sind, welche die Flüssigkeitsschicht zwischen den beiden Flüssigkeiten aufheben, so dass die Flüssigkeiten sich nicht mehr trennen können. Es ist dies der Fall, wenn man zwei Flüssigkeiten aufeinander legt, welche zusammen eine Flüssigkeit bilden, oder wenn man zwei Flüssigkeiten aufeinander legt, welche zusammen eine Flüssigkeit bilden, und die Flüssigkeiten nicht zusammenfließen.

### 9. Ueber unsichtbare Flüssigkeitsschichten und die Oberflächenspannung flüssiger Niederschläge bei Niederschlagmembranen, Zellen, Colloiden und Gallerten; von G. Quincke.<sup>1)</sup>

**§ 22. Einleitung. Unsichtbare Flüssigkeitslamellen.** Die Erfahrung lehrt, dass die gemeinsame Grenzfläche zweier Flüssigkeiten, welche nicht in jedem Verhältnis mischbar sind, das Bestreben hat, möglichst klein zu werden. Man hat daher in der dünnen Flüssigkeitsschicht zu beiden Seiten der gemeinsamen Grenzfläche eine Oberflächenspannung angenommen. Ich habe 1870 fünf Methoden angegeben<sup>2)</sup>, um die Grösse dieser Oberflächenspannung zu messen. Nach der letzten dieser fünf Methoden breitete sich an der gemeinsamen Grenzfläche zweier Flüssigkeiten eine dritte Flüssigkeit in einer dünnen Haut aus, wenn dadurch die Oberflächenspannung der gemeinsamen Grenzfläche verkleinert wurde. Die Verkleinerung der Oberflächenspannung nahm zu mit der Dicke der ausgebreiteten dünnen Haut und wurde constant, wenn diese Dicke einen gewissen kleinen Grenzwert überschritt. Dieser Grenzwert ist gleich der doppelten Wirkungsweite<sup>3)</sup> der Molecularkräfte, von denen die Oberflächenspannung abhängt, und beträgt etwa 0,0001 mm oder  $\frac{1}{5}$  einer mittleren Lichtwelle. Nimmt man die Grösse der Objecte, die mit den besten modernen Mikroskopen noch gemessen werden können, zu  $\frac{1}{2}$  Lichtwelle an, so kann man mit optischen Hülfsmitteln

1) Die Resultate dieser Untersuchungen wurden der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin vorgelegt am 25. Juli 1901 und bilden dieselben die Fortsetzung der Arbeit „Ueber Klärung trüber Lösungen“, Ann. d. Phys. 7. p. 57—98. 1902.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 1. 1870.

3) G. Quincke, Pogg. Ann. 137. p. 413. 1869.

eine Flüssigkeitsschicht nicht mehr wahrnehmen und die Dicke der Flüssigkeitsschicht nicht mehr messen, welche durch Ausbreitung an der gemeinschaftlichen Grenzfläche zweier Flüssigkeiten die Oberflächenspannung der Grenzfläche sehr erheblich oder sogar möglichst stark verändert hat.

Dasselbe gilt auch, wenn diese dünne Haut ausgebreiteter Flüssigkeit durch Temperaturniedrigung oder durch physikalische oder chemische Veränderung erstarrt oder festgeworden ist.

Die Oberflächenspannung der gemeinsamen Grenzfläche zweier Flüssigkeiten ist bekannt für die Grenzfläche von Quecksilber mit Wasser, wässerigen Salzlösungen, Alkohol, fetten und ätherischen Oelen; für die Grenzfläche von Wasser mit fetten und ätherischen Oelen, Chloroform, Aether etc.<sup>1)</sup> Diese Grenzflächenspannung  $\alpha_{12}$  ist bei dem Zusammenbringen der beiden Flüssigkeiten 1 und 2 am grössten und nimmt allmählich ab, indem die beiden Flüssigkeiten sich gegenseitig auflösen.<sup>2)</sup> Ist schliesslich ein Gleichgewichtszustand eingetreten, so berühren sich nicht mehr die Flüssigkeiten 1 und 2, sondern zwei Flüssigkeitsgemische *A* und *B* von verschiedener Concentration, die aus den Flüssigkeiten 1 und 2 durch Mischung entstanden sind, von denen das Gemisch *A* viel Flüssigkeit 1 und wenig Flüssigkeit 2, das Gemisch *B* wenig Flüssigkeit 1 und viel Flüssigkeit 2 enthält. Die gemeinsame Grenzfläche hat dann nicht mehr die Grenzflächenspannung  $\alpha_{12}$ , wie bei dem Zusammenbringen der Flüssigkeiten 1 und 2, sondern eine kleinere Grenzflächenspannung  $\alpha_{AB}$ , deren Grösse mit der Zusammensetzung der Flüssigkeitsgemische *A* und *B*, also im allgemeinen auch mit Temperatur und Druck sich ändert.

Oft ist die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten 1 und 2 so gering, dass man sie vernachlässigen kann. Zuweilen lösen sich die Flüssigkeiten in merklicher Menge. So lösen sich Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform in merklicher Menge in Wasser, so dass nach einiger Zeit ein ätherreiches

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 27. 1870; Wied. Ann. 35. p. 582 u. 583. 1888.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 18. 1870.

Flüssigkeitsgemisch *A* über einem ätherarmen Flüssigkeitsgemisch *B* steht<sup>1)</sup>), oder ein chloroformarmes Flüssigkeitsgemisch *B* über einem chloroformreichen Flüssigkeitsgemisch *A*.<sup>2)</sup>

Die Gegenwart anderer Substanzen 3, 4, . . ., welche in den Flüssigkeitsgemischen *A* und *B* verschieden löslich sind, kann die Oberflächenspannung  $\alpha_{AB}$  mehr oder weniger erheblich modifizieren.

In neuerer Zeit sind Flüssigkeiten 1 und 2 mit grosser gegenseitiger Löslichkeit mehrfach untersucht worden, besonders in ihren thermodynamischen Beziehungen, und man hat die Flüssigkeitsgemische *A* und *B* die beiden coexistirenden Phasen<sup>3)</sup> der conjugirten Flüssigkeiten 1 und 2 oder auch eutectische Flüssigkeiten<sup>4)</sup> genannt. Die eine oder beide Flüssigkeiten können dabei einen niedrigen Schmelzpunkt haben und bei gewöhnlicher Temperatur eine feste Substanz sein.

Der Einfluss der Oberflächenspannung der Flüssigkeitsgemische *A* und *B* ist aber dabei wenig oder gar nicht beachtet worden.

Ich werde im Folgenden zeigen, dass diese Oberflächenspannung eine wesentliche Rolle spielt bei scheinbar ganz verschiedenartigen Erscheinungen, wie der Bildung von Niederschlagmembranen, Zellen, Metallsalzvegetationen und Sphärokristallen, bei Pseudolösungen und Gallerten, der Gerinnung der Colloide, dem Aufquellen quellbarer Substanzen, bei der modernen Photographie mit Bromsilber-Emulsionsplatten, bei der Doppelbrechung der Gallerte und Colloide.

Dass diese Oberflächenspannung auch bei der Flockenbildung und Klärung trüber Lösungen, bei der Versilberung des Glases und bei der positiven oder negativen Photodromie

1) E. A. Klobbie, Zeitschr. f. physik. Chem. 24. p. 618. 1897.  
Bei 20° enthalten 100 g Flüssigkeit *A* 98,8 g Aether; 100 g Flüssigkeit *B* 6,41 g Aether.

2) G. Chancel u. F. Parmentier, Compt. rend. 100. p. 774. 1885.  
Bei 20° sind in 100 g Flüssigkeit *B* 7,10 g Chloroform oder 0,18 g Schwefelkohlenstoff.

3) J. Willard Gibbs, Transact. of the Connecticut Acad. of Arts and Sciences. 3. p. 152. 1876. Thermodynamische Studien, Deutsch von W. Ostwald. 8°. p. 115. Leipzig 1892.

4) F. Guthrie, Phil. Mag. (5) 18. p. 29 u. 499. 1884.

der Flocken ebenfalls die wirkende Kraft ist, habe ich schon im ersten Abschnitt dieser Untersuchungen §§ 1—21 gezeigt.

Die Gestalt der gemeinsamen Grenzfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 oder der Flüssigkeitsgemische *A* und *B* hängt nur von der Grösse und Richtung der Oberflächenspannung in der gemeinsamen Grenzfläche ab, wenn das Gewicht oder die hydrostatische Druckdifferenz der Flüssigkeiten klein gegen die Grösse der Oberflächenspannung ist.

Dies ist der Fall bei Oelkugeln in einer wässrigeren Grundflüssigkeit von nahezu gleichem specifischen Gewicht, bei Seifenblasen oder Seifenschaum mit dünnen Seifenwasserlamellen in Luft, oder Oelschäumen in wässriger Flüssigkeit von nahezu gleichem specifischen Gewicht. Die dünnen Schichten (Lamellen) von Seifenwasser in Luft oder von Oel in wässriger Flüssigkeit sind dann von zwei Kugelflächen mit nahezu gleichen Radien begrenzt und bilden einzelne Hohlkugeln (Blasen) oder aneinander hängende Kugelflächen (Schaum). Die Kugelflächen der Schaumwände schneiden sich in Kreisen oder Kreisbogen, den Schaumkanten.

Auch die Oberflächenspannung dieser dünnen Lamellen oder Schaumwände, die gleich der Summe der Oberflächenspannungen der beiden Grenzflächen der Lamellen ist, nimmt mit der Dicke der Lamelle zu und erreicht einen Maximalwert, sobald die Lamellendicke grösser als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte ist.

Man kann das Vorhandensein und die Lage solcher dünnen unsichtbaren Oellamellen erkennen, wenn sie zwei verschieden gefärbte Teile der wässrigeren Grundflüssigkeit von einander trennen. Die Grenze erscheint kugel- oder kreisförmig und ändert ihre Lage und Gestalt, sobald ein Teil der Grundflüssigkeit mit Diffusion die dünne unsichtbare Oellamelle durchdringt und dabei das Volumen des gefärbten und ungefärbten Teiles geändert wird.

Die kugelförmigen Lamellen oder Schaumwände sind stabiler, haltbarer und schwerer beweglich, wenn auf ihrer Oberfläche eine fremde dritte Flüssigkeit *C* in einer dünnen Haut ausgebreitet ist, denn ein Loch in dieser dünnen Haut wird durch die grössere Oberflächenspannung der freigelegten reinen Oberfläche sofort wieder zugezogen.

Seifenwasserlamellen in Luft sind stets mit einer durch Hydrolyse der Seife entstandenen dünnen Oelsäurehaut von unmerklicher Dicke bedeckt, und dadurch haltbar und schwerer beweglich.<sup>1)</sup> Bei Oelemulsionen oder Oelschäumen bedeckt gewöhnlich eine dünne Haut von Seifenlösung die gemeinsame Grenzfläche von Oel und wässriger Grundflüssigkeit.<sup>2)</sup>

Sind die Schaumwände und die auf den Schaumwänden ausgebreiteten Hämpe von gleicher Dicke und gleicher Beschaffenheit, so ist die Oberflächenspannung überall dieselbe. Drei Schaumwände stoßen in einer kreisförmigen Schaumkante unter gleichem Neigungswinkel der Schaumränder (mit einem Randwinkel von 120°) zusammen. Ebenso stoßen vier Schaumkanten in einem Punkte unter gleichem Neigungswinkel zusammen.

Sind feste oder festgewordene Schaumwände vorhanden, so treffen die flüssigen Lamellen dieselben mit Randwinkeln von 90°.

Sind drei Schaumwände ungleichwertig und haben sie verschiedene Oberflächenspannung, so können zwei Schaumwände mit kleinerer Oberflächenspannung unter einem spitzen Winkel zusammenstoßen und mit einer dritten Schaumwand von grösserer Oberflächenspannung in derselben Kante zusammentreffen.

In den Wänden des Seifensaumes oder Oelschaumes können kleine, von Kugelflächen begrenzte Hohllinsen der Wandsubstanz oder fremde Körnchen oder Luftblasen schwimmen. Dieselben werden durch die Kräfte der Oberflächenspannung nach den Kanten der Schaumwände hingeführt und hier festgehalten. Aus diesen in Kreisbögen angeordneten Hohllinsen oder Körnchen kann man das Vorhandensein und die Lage der dünnen kugelförmigen Flüssigkeitsschichten oder Lamellen erkennen, deren Dicke oft nur wenige Milliontel Millimeter beträgt oder so klein ist, dass man sie mit den besten Mikroskopen nicht mehr wahrnehmen kann.

Die Flüssigkeit solcher dünnen Schaumwände kann sich später durch Einwirkung der umgebenden Flüssigkeit in feste

1) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 628. 1888; 53. p. 608. 1894.

2) G. Quincke, Pflüger's Archiv 19. p. 142. 1879; Wied. Ann. 53. p. 618. 1894.

Substanz verwandeln oder ein Teil der Schaumwände kann zerstört werden, wie ich an der freiwilligen Bildung von Schaum bei der Einwirkung von Wasser auf ölsaure Alkalien ausführlich nachgewiesen habe.<sup>1)</sup>

Immer wird man aus der Anordnung der Körnchen oder Oellinsen in den kreisförmigen Schaumkanten auf die Lage der dünnen, unsichtbaren kugelförmigen Lamellen schliessen, und sagen können, dass diese Lamellen ursprünglich von flüssiger Substanz gebildet wurden.

Diese unsichtbaren flüssigen oder festen Wände der Hohlkugeln und des Schaumes bilden auch ein Hindernis für kleine Kugeln oder Körnchen, welche in der Grundflüssigkeit schwaben und von der Flüssigkeitsströmung mit fortgerissen werden. Dieselben werden längs den Kugelflächen in unmittelbarer Nähe derselben oder in einem gewissen Abstande von den Kugelflächen hingeführt.

Sind die Schaumwände von klebriger Flüssigkeit gebildet oder umgeben, so können die Schwere oder Flüssigkeitsströmungen die Kugelflächen der Hohlräume zu langen hohlen Cylindern oder Schläuchen auseinander ziehen, die sich langsam und allmählich unter dem Einfluss der Oberflächenspannung wieder zusammenziehen und kugelförmige oder nahezu kugelförmige Anschwellungen und Einschnürungen zeigen oder wieder in kleinere kugelförmige Blasen zerfallen.

Bildet sich eine dritte fremde Flüssigkeit *C* an der gemeinsamen Grenzfläche von zwei Flüssigkeiten und breitet sich plötzlich an dieser Grenzfläche aus, so werden die klebrigen Flüssigkeiten in wirbelnde Bewegung gesetzt und nach dem Ausbreitungszentrum hingezogen. Die Bildung und Ausbreitung der fremden Flüssigkeit kann periodisch werden. Die Flüssigkeiten oder die in ihnen schwebenden festen oder flüssigen Massen können dadurch periodisch verschoben werden. Die Verschiebung kann scheinbar continuirlich werden, wenn die Bildung und Ausbreitung der fremden dritten Flüssigkeit *C* sich in schneller Folge wiederholt. Die Flüssigkeitsschichten, an deren Oberfläche die Ausbreitung erfolgt, können wieder

1) G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 598. 1894.

unmerklich dick und selbst für ein mit dem Mikroskop bewaffnetes Auge unsichtbar sein.<sup>1)</sup>

Durch den capillaren Druck einer an verschiedenen Stellen verschieden gekrümmten Oellamelle oder Blase kann eine einmalige Formänderung der Lamelle oder Blase auftreten, aber niemals eine Verschiebung von festen oder flüssigen Massen, wie wohl behauptet worden ist.<sup>2)</sup>

Die Ausbreitung kann auch an der Oberfläche der kugelförmigen oder cylindrischen (noch nicht kugelförmig gewordenen) Flüssigkeitsschichten, auch von unmerklicher Dicke, erfolgen und die Bildung von Hohlräumen oder kugelförmigen Anschwellungen oder deren Verschiebung längs des Hohlzylinders herbeiführen.

Feste Fäden oder feste Lamellen in diesen (auch in unsichtbaren) Flüssigkeitsschichten verteilt, können deren Verschiebbarkeit und Klebrigkeit und damit deren Haltbarkeit, langsame Gestaltsänderung und Verschiebung wesentlich beeinflussen, wie ich bei der freiwilligen Bildung von Emulsionen, Schaum und Myelinformen<sup>3)</sup> bei Einwirkung von Wasser auf ölsaure Alkalien oder bei Einwirkung von Wasser auf fette Öle bei Gegenwart von Eiweiss und Oelsäure ausführlich nachgewiesen habe.

Die dünnen unsichtbaren Flüssigkeitsschichten oder Lamellen können auch mit einer Seite die wässrige Grundflüssigkeit berühren und mit der anderen Seite an einem festen Körper adhären. Dann ist ihre Gegenwart und Lage zu erkennen aus der Ausbreitung einer fremden Flüssigkeit an der Grenze der dünnen Lamelle mit der wässrigen Grundflüssigkeit und den dabei auftretenden charakteristischen Bewegungserscheinungen (Wirbeln) der umgebenden Flüssigkeit.<sup>4)</sup>

Sind in einer Flüssigkeit viele dünne Schaumwände verteilt, so stehen dieselben normal zur freien Oberfläche der Flüssigkeit. Lässt man einen Tropfen einer solchen Flüssigkeit mit Schaumwänden auf Quecksilber eintrocknen zu dünnen

1) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 608. 1888.

2) L. Rhumbler, Physik. Zeitschr. 1. p. 44. 1899.

3) G. Quincke, Pflüger's Arch. 19. p. 186. 1879; Wied. Ann. 35. p. 635. 1888; 53. p. 598. 1894.

4) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 636. 1888; 53. p. 805—812. 1894.

festen Häuten oder Lamellen, so zieht die Oberflächenspannung der Schaumwände die obere und untere Lamellenfläche gegeneinander, verlängert dadurch die Lamelle und ihren Umfang und der Lamellenrand wird wellenförmig oder faltig. Ohne die Schaumwände würde der Flüssigkeitstropfen beim Eintrocknen sich nach allen Richtungen gleichmässig zusammenziehen und erstarren, wie ein warmer Fetttropfen, der mit glattem Rand auf Quecksilber erstarrt.<sup>1)</sup> Solche Randfalten und Schaumwände haben auf Quecksilber eingetrocknete Tropfen von Leim, Eiweiss, Stärke, Traganthgummi, colloidaler Kieselsäure und colloidalem Eisenoxyd, Gerbsäure.

Wahrscheinlich röhrt auch die Doppelbrechung solcher eingetrockneten Lamellen von Leim (Eiweiss, Kieselsäure) von der Compression der ganzen Leimmasse durch die Grenzflächenspannung der dünnen Schaumwände her.

Sind viele unsichtbare flüssige Lamellen in einer Flüssigkeit zu einem Netzwerk vereinigt, wie bei einem Schaum mit flüssigen Schaumwänden, so wird man aus der Flüssigkeit lange Fäden ziehen können. Die Fäden werden sich aber auch bis zu einer gewissen Länge bilden bei einem Netzwerk von festen Wänden, sobald die festen Schaumwände reissen und nicht mehr geschlossene Zellen von constantem Volumen umschließen.

Die Eigenschaft einer Flüssigkeit, Fäden zu ziehen, beweist also das Vorhandensein eines Netzwerkes von Schaumwänden, auch wenn diese unmerklich dünn oder unsichtbar sind. Ob die Schaumwände aus flüssiger oder fester Substanz bestehen, bleibt dabei eine offene Frage.

Die flüssigen Schaumwände zweier Schaummassen können bei der Berührung ineinander fliessen und beide Schaummassen zu einer einzigen verschmelzen. Sind die Schaumwände erstarrt, so ist die Verschmelzung nicht mehr möglich.

Das Vorhandensein und die Lage der unmerklich dicken und unsichtbaren Flüssigkeitsschichten von Blasen und Schaumwänden lassen sich also nachweisen:

1. Durch die Anordnung in Kugelflächen oder Kreisbogen, welche die in den dünnen Schaumwänden oder Schaumkanten eingelagerten sichtbaren Teilchen zeigen.

1) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 563. 1888.

2. Durch die kugelförmige Gestalt der dünnen Flüssigkeitsschicht, welche zwei Teile der wässerigen Grundflüssigkeit von verschiedener Farbe oder verschiedener Lichtbrechung oder zwei Teile mit Krystallmassen von verschiedenem optischen Hauptschnitt trennt.

3. Durch die Aenderung des Volumens der beiden verschiedenen gefärbten Teile der Grundflüssigkeit und die Aenderung der Krümmung der trennenden kugelförmigen Flüssigkeitsschicht, wenn ein Teil der Grundflüssigkeit mit Diffusion durch die dünne flüssige Trennungsschicht hindurchwandert.

4. Durch den Widerstand, welchen die strömende Grundflüssigkeit und die darin schwebenden Teilchen an der dünnen (schwer beweglichen) Flüssigkeitsschicht finden.

5. Durch die Einschnürungen, Anschwellungen oder Formänderungen, welche die von äusseren Kräften (Schwere und Flüssigkeitsströmung) zu Hohlcylindern umgeformten dünnen Flüssigkeitsschichten zeigen, die eine gefärbte oder mit fremden Teilchen (Krystallen) erfüllte Grundflüssigkeit umhüllen.

6. Durch die plötzliche, stossweise erfolgende Ausbreitung von frisch gebildeter fremder Flüssigkeit C an der Oberfläche der dünnen Flüssigkeitsschicht, die von einer plötzlichen (wirbelnden) Bewegung der Flüssigkeit in der Nähe des Ausbreitungszentrums begleitet ist.

7. Viele unsichtbare Schaumwände können die Grundflüssigkeit scheinbar schwer beweglich machen. Oelschäume in wässriger Grundflüssigkeit mit sichtbaren oder unsichtbaren Schaumwänden zeigen einen ähnlichen Widerstand gegen äussere Kräfte, Schwere oder Flüssigkeitsströmungen, wie Gallerie.<sup>1)</sup>

8. Ebenso lassen das Fadenziehen von Flüssigkeiten oder die Randfalten und die Doppelbrechung von Platten aus halb oder ganz eingetrockneter Flüssigkeit auf flüssige oder festgewordene Schaumwände im Innern der Flüssigkeit schliessen.

Die unter 1., 4., 7., 8. aufgeführten Erscheinungen werden auch wahrgenommen, wenn die dünnen unsichtbaren Lamellen ursprünglich aus Flüssigkeit bestanden und später in feste Substanz übergegangen oder umgewandelt sind.

---

1) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 578. 1888; 53. p. 616. 1894.

I. Niederschlagmembranen. Metallsalzvegetationen.  
Künstliche Zellen.

§ 23. *Flüssige Niederschläge.* Entstehen bei der Einwirkung wässriger Lösungen 1 und 2 von zwei Metallsalzen chemische Verbindungen, welche in Wasser unlöslich sind, so bildet sich ein Niederschlag. Dieser Niederschlag wird zu seiner Entstehung und Abscheidung eine gewisse Zeit brauchen und kann ferner flüssig bleiben, ehe er erstarrt.

Die Niederschläge bilden dann, solange sie flüssig sind, eine ölartige, klebrige Flüssigkeit *A* in Wasser oder wässriger Salzlösung *B* mit einer Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenzfläche von *A* und *B*.

Geringe Mengen dieser chemischen Verbindung sind in der umgebenden Flüssigkeit löslich. Die Abscheidung des Niederschlags erfolgt erst, wenn sich eine bestimmte Menge desselben in der Volumeneinheit des Lösungsgemisches gebildet hat, wenn eine übersättigte Lösung des Niederschlags entstanden ist. Die Bildung einer geringen Menge des flüssigen oder festen Niederschlags leitet dann — durch Contactwirkung — die Abscheidung der ganzen Menge der an der betreffenden Stelle des Flüssigkeitsgemisches vorhandenen chemischen Verbindung als ölartige Flüssigkeit *A* oder als feste Substanz ein.

Im allgemeinen wird also die Bildung des (ölartigen) Niederschlags in kurzen Zwischenräumen oder periodisch erfolgen.

Sehr häufig genügt die Zeit, während welcher der Niederschlag noch flüssig ist, demselben eine besondere Gestalt zu geben, unter dem Einfluss der Oberflächenspannung an der Grenzfläche von flüssigem Niederschlag und umgebender Flüssigkeit. Umgekehrt wird man dann aus dieser Gestalt auf die Entstehungszeit und die Grenzflächenspannung an der Grenze von Niederschlag und umgebender Flüssigkeit schliessen können.

Die Oberflächenspannung des ölartigen Niederschlags an der Grenze der Flüssigkeiten 1 und 2 muss zunehmen mit der Dicke des Niederschlags und wird einen constanten Maximalwert erreichen, sobald die Dicke grösser ist als 21

oder als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte (> als 0,0001 mm).

Hat der ölartige Niederschlag an allen Stellen gleiche Dicke und gleiche Oberflächenspannung, so hat er überall das gleiche Bestreben, eine möglichst kleine Oberfläche zu bilden. Entsteht er an einer cylindrischen Grenzfläche mit kleinem Radius und bildet einen langen dünnwandigen Schlauch, so zerfällt er in einzelne kugelförmige Blasen und schliesst sich am Ende kugelförmig.

Scheidet sich der ölartige Niederschlag auf der Cylinderfläche periodisch in verschiedener Dicke ab und die Dicke ist  $< 2 l$ , so wird er nach den Stellen grösserer Dicke oder grösserer Oberflächenspannung hingezogen und an diesen Stellen kürzer oder concav.

Bildet sich der Schlauch an einer Grenzfläche, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit vergrössert (z. B. an der Oberfläche einer Flüssigkeit 1, die wegen der Nachbarschaft fester Wände oder klebriger Massen mit verschiedener Geschwindigkeit in eine Flüssigkeit 2 einströmt), so wird der ölartige Niederschlag an den Stellen grösster Strömungsgeschwindigkeit die grösste Dicke und die grösste Oberflächenspannung haben, weil hier die grösste Menge Niederschlag bildender Materie der Grenzfläche zugeführt wird. An den Stellen grösster Geschwindigkeit muss sich die Schlauchwand concav, an den Stellen kleinster Geschwindigkeit convex krümmen. Ein dünner Faden von Flüssigkeit 1, die in ruhende Flüssigkeit 2 in einem Glasrörchen schiefl zur Axe des Glasrörchens einströmt, muss also einen Schlauch bilden, der auf der Seite der Glaswand convex, nach der Axe des Rörchens zu concav ist, d. h. er wird eine gewundene Schraube bilden, deren Windungen parallel der Rörchenwand liegen.

Oft entsteht der ölartige Niederschlag an der cylinderförmigen Grenzfläche zweier Flüssigkeiten bald links, bald rechts in grösserer Dicke, indem bald links, bald rechts Wirbel auftreten, und dadurch die niederschlagbildende Materie bald links, bald rechts in grösserer Menge angehäuft wird. Dann wird der mit dem ölartigen Niederschlag eingehüllte Schlauch bald links, bald rechts concav sein, d. h. er wird eine Wellenlinie oder ebene Sinuscurve bilden. Diese schrauben- oder wellenförmigen Schläuche entstehen besonders in verdünnten Salzlösungen, wo

die Dicke des ölartigen Niederschlags sehr gering ist und seine Oberflächenspannung bedeutend mit der Dicke wechselt. Ist die Dicke und die Oberflächenspannung der Oelhaut des cylindrischen Schlauches an allen Stellen desselben Querschnittes dieselbe, und für verschiedene Querschnitte verschieden dick, so wird die Cylinderfläche an den Stellen grösster Dicke der Oelhaut concav, an den Stellen mit kleinster Dicke convex werden. Der Cylinder zerfällt in einzelne kugelförmige Blasen, die an den dünsten Stellen der Oelhaut sich bilden

Entsteht der ölartige Niederschlag periodisch von verschiedener, aber sehr geringer Dicke an ebenen oder schwach gekrümmten Grenzflächen der Flüssigkeiten 1 und 2, z. B. an Cylinder- oder Kugelflächen von grossem Radius, so wird die Oelhaut nach den Stellen grösster Dicke mit der grössten Oberflächenspannung hingezogen und bildet einzelne runde Oellinsen, die in der dünnen zurückgebliebenen Oelhaut von sehr geringer gleichartiger Dicke schwimmen, wie die linsenförmigen Fettropfen auf einer Fleischbrühe oder einer fettigen Wasseroberfläche.

Dünne feste Membranen haben eine Oberflächenspannung und das Bestreben eine möglichst kleine Oberfläche, anzunehmen. Da aber die Teilchen parallel der Oberfläche schweben verschiebbar sind, so bilden diese Membranen keine Blasen, sondern rollen sich zu einer Cylinderfläche zusammen.<sup>1)</sup>

Die dünnen Niederschläge an der Grenze zweier Flüssigkeiten werden sich ähnlich wie eine feste Membran verhalten; um so ähnlicher, je klebriger die ölartige Flüssigkeit ist, aus der sie bestehen.

Eine dünne Haut von ölartiger, sehr klebriger Flüssigkeit, die als flüssiger Niederschlag an der Grenze zweier Flüssigkeiten entstanden ist, wird sich leichter biegen, als verdicken oder verdünnen durch Flüssigkeitsströmung in ihrem Innern. Sie rollt sich dann wie ein Papierblatt zu einem Cylinder- oder Kegelmantel zusammen und bildet am Rande wellenförmige Falten oder spitze Tüten.

Ich werde im Folgenden zeigen, dass diese Auffassung der Bildung chemischer Niederschläge — *periodische Abscheidung*

---

1) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 572. 1888.

flüssiger chemischer Verbindungen, die erst später, nach Secunden, Stunden oder Monaten fest werden — durch die Erfahrung bestätigt wird.

An den dünnen, einmal gebildeten flüssigen oder festen Niederschlag kann, bei Berührung mit anderer übersättigter Lösung des Niederschlags, sich neue Substanz anlagern durch Contactwirkung. Der dünne Niederschlag wird sich ohne wesentliche Formänderung verdicken.

§ 24. *Frühere Arbeiten.* C. G. Ehrenberg<sup>1)</sup> fand 1836 unter dem Mikroskop in Quarz, auch in wahren Krystallen, dicht aneinander gedrängte Kugelchen, welche bis 0,0004 mm Durchmesser hatten. Aehnliche Körner entstehen, wenn man aus Kieseläureflüssigkeit durch Säure die Kieselerde niederschlägt. Durch Erhitzen coagulirtes Eiweiss zeigte dicht aneinander gedrängte Kugelchen; Porzellanstäbchen bestanden aus regelmässig aneinander gereihten Kugelchen, die sich nach allen Richtungen kreuzten.

G. Rose<sup>2)</sup> hat 1837 durch Fällen von Chlorcalciumlösung mit kohlensaurem Ammoniak oder kohlensauren Alkalien kleine Kugeln erhalten, die grösser wurden und sich in Kalkspatrhomboëder verwandelten. Er fand auch einen flockigen Niederschlag, der später körnig wurde und unter dem Mikroskop Rhomboëder zeigte, oder Formen wie Schneesterne, Scheiben mit welligem Rand, und in einem Tropfstein von Freiberg sechs pyramidale Zellen um einen runden Kern gruppirt.

1839 beobachtete Link<sup>3)</sup> bei Niederschlägen von wässerigen Kalk- und Bleisalzlösungen mit kaustischem Kali, Natron oder Kohlensäure die Bildung von runden Körnern, welche zusammenflossen und später Krystalle bildeten. Eisensulfat- oder Zinksulfatlösung mit Ammoniak, Kupfersulfatlösung mit Schwefelwasserstoff oder Metallsalzlösung mit Lösungen von Ferrocyanikalium gefällt, gaben Platten mit Körnern, oder Platten, deren Ursprung aus Körnern zu erkennen war.

1) C. G. Ehrenberg, Pogg. Ann. 39. p. 102. 1836.

2) G. Rose, Pogg. Ann. 42. p. 354. 1837; 111. p. 157. 1860; Abhandl. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 50. 1856. Taf. IV, Figg. 8 u. 10.

3) H. F. Link, Pogg. Ann. 46. p. 258. 1839.

F. F. Runge<sup>1)</sup> hat wohl zuerst (1855) die periodische Bildung von chemischen Niederschlägen beschrieben. Er liess in den Poren von Fliesspapier wässerige Lösungen der Sulfate von Kupfer, Eisen, Mangan, Zink oder des Eisenchlorids und wässerige Lösungen von gelbem oder rotem Blutlaugensalz aufeinander einwirken. Die farbigen Niederschläge zeigten sich an den verschiedenen Stellen des Papieres nebeneinander und schieden sich wiederholt nach kürzerer oder längerer Zwischenzeit ab. Die von den farbigen Niederschlägen gebildeten Zeichnungen änderten sich mit der Concentration der Salzlösungen und bei Zusatz von Ammoniaksalzen, Kalilauge, Oxalsäure und anderen Stoffen. Bei der Gestaltung dieser Bilder, welche in dem angegebenen Werke in zahlreichen Exemplaren von grosser Schönheit eingeklebt sind, soll das Löschpapier „recht eigentlich vermittelst seiner Haarröhrchenkraft thätig sein“ und weiter „eine neue, bisher unbekannte Kraft“, die F. F. Runge „Bildungstrieb“ nennt und als „Vorbild der in den Pflanzen und Thieren thätigen Lebenskraft“ betrachtet (l. c. p. 32).

Von der Grenzflächenspannung der ölartigen flüssigen Niederschläge hängt, wie ich weiter unten zeigen werde, die Form der baum- und strauchartigen Metallvegetationen ab, die Rud. Böttger<sup>2)</sup> mit erbsengrossen Stücken von krystallisiertem Eisenchlorür, Eisenchlorid, Cobaltchlorür, Mangansulfat, Kupfernitrat und Kupferchlorid in einer wässerigen Lösung von Natronwasserglas vom specifischen Gewicht 1,180 erhalten hat, ohne eine Erklärung für ihre Entstehung zu geben.

Ebenso hängt von der Grenzflächenspannung ölartiger Niederschläge die Form der Zellen ab, welche M. Traube<sup>3)</sup> mit Leim und Gerbsäure; mit Kupferacetat und Bleiacetat in Wasserglaslösung; mit Kupferchlorid, Kupferacetat, Bleiacetat

1) F. F. Runge, Prof. der Gewerbekunde, Der Bildungstrieb der Stoffe veranschaulicht in selbständig gewachsenen Bildern. Fol. Oranienburg 1855. (Selbstverlag.)

2) R. Böttger, Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a/M. p. 57. 1865—1866.

3) M. Traube, Centralbl. f. d. medicin. Wissensch. Nr. 7. 1868; Gesammelte Abhandl. p. 207—212. 1899; Reichert's u. du Bois-Reymond's Archiv p. 87. 1867; Gesammelte Abhandl. p. 218—277. 1899.

und Quecksilbernitrat in wässriger Lösung von Kaliumeisen-cyanür erhalten hat.

Diese Zellen und Niederschlagmembranen sind dann weiter von J. Reinke<sup>1)</sup>, Ferd. Cohn<sup>2)</sup>, mir<sup>3)</sup> und H. de Vries<sup>4)</sup> untersucht worden, welche das ruckweise Wachsen und die Umwandlung der Niederschlagmembran aus dem gallertartigen quellbaren in den brüchigen Zustand und die Durchlässigkeit der Membran für die Membranbildner beobachteten.

Damit war die Traube'sche Ansicht von einer Niederschlagmembran widerlegt, die aus einem Netz fester Substanz bestehen sollte, dessen kleinere Löcher die Membranbildner zurückhielten und dessen grössere Löcher den Membranbildnern den Durchgang gestatteten, sodass die grösseren Löcher durch neugebildete Niederschläge verstopt und die Membran durch Intussusception vergrössert wurde.

Uebrigens hat M. Traube selbst die Niederschlagmembranen später<sup>5)</sup> als dünne Schichten einer festen Gallerte aufgefasst, in welche mechanisch Wasser eingeschlossen ist.

Auch G. Tammann<sup>6)</sup> hat eine grosse Reihe von Niederschlagmembranen mit den Lösungen eines Chlorids oder Sulfats eines schweren Metalles und den Lösungen von phosphorsauren und kieselsauren Salzen, Ferrocyanikalium und anderen Salzen hergestellt und die grosse Mehrzahl der Membranen für ihre Membranogene permeabel gefunden. Nach G. Tammann<sup>7)</sup> sind alle Niederschlagmembranen hydratische Stoffe, und gewisse Membranen, wie die Ferrocyan kupfer- und Gerbsaurer Leim-Membran, sind gleich nach ihrer Entstehung in allen Eigenschaften durchaus dünnen Flüssigkeitsschichten vergleichbar.

Uebrigens hat schon Graham<sup>8)</sup> farblose Gallerte beim Zusammenbringen von concentrirten Lösungen von  $K_4FeCy_6$  und

1) J. Reinke, Bot. Zeitschr. 33. p. 426. 1875.

2) F. Cohn, Bot. Zeitschr. 34. p. 698 u. 714. 1876.

3) G. Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 122. 1877.

4) H. de Vries, Arch. Néerland. 13. p. 344. 1878.

5) M. Traube, Gesammelte Abhandl. p. 281. 1899.

6) G. Tammann, Wied. Ann. 34. p. 303. 1888.

7) G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 9. p. 100. 1892; 10.

p. 263—264. 1892.

8) Th. Graham, Phil. Trans. 151. p. 188. 1861; Chem. phys. res. p. 588. 1876.

$\text{CuSO}_4$  erhalten. In neuester Zeit hat Bütschli<sup>1)</sup> mikroskopische Abbildungen der Niederschlagmembranen aus Ferrocyanium mit essigsaurem Kupfer oder Eisenchlorid gegeben.

Famintzin<sup>2)</sup> hat, wie Link und Gustav Rose, kugelförmige Niederschläge bei Einwirkung concentrirter Lösungen von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhalten, deren Volumen schnell zunahm und dann plötzlich einen kugeligen oder bisquitartigen Kern und concentrische Schichten zeigte; ferner Gebilde wie Sphärokristalle oder Stärkekörner.

Ausserdem haben Harting, Vogelsang, Hansen, Bütschli die Gebilde bei Einwirkung wässriger Lösungen von Chlorcalcium und kohlensauren Alkalien untersucht. Nach Vogelsang<sup>3)</sup> verharren die Kalkkörperchen in den Formen, welche aus der Verdichtung des amorphen globulitischen Niederschlages der Lösungen von  $\text{CaCl}_2$  und kohlensaurem Ammoniak hervorgegangen sind. Er beschreibt aneinander hängende Kugeln und Blasen und brombeerartige Gebilde. Die Menge der kugelförmigen Gebilde wurde grösser, wenn man der Lösung etwas Gelatine zufügte. Auch Hansen<sup>4)</sup> hat nach dem Vorgang von Harting<sup>5)</sup> die Bildung der Sphärokristalle aus Kalksalzen mit kohlensauren oder phosphorsauren Alkalien bei Gegenwart von Leim und Eiweiss untersucht und hält diese schleimigen, die Krystallisation hindernden Medien nötig für die Bildung der Sphärokristalle.

Ich werde weiter unten zeigen, dass Leim und Eiweiss die Eigenschaften der Niederschläge sehr wesentlich modifizieren und nicht bloss durch ihre Gegenwart als schleimige Substanzen wirken. Dass auch ohne Leim und Eiweiss aus Lösungen von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  Sphärokristalle entstehen, folgt schon aus den Versuchen von Famintzin, welche von

1) O. Bütschli, Untersuchungen über Structuren p. 189. Taf. VII, 10; XXIV, 4. 8°. Leipzig 1898.

2) A. Famintzin, Verhandl. naturh.-med. Ver. zu Heidelberg 5. p. 18. 26. Febr. 1869.

3) H. Vogelsang, Die Krystalliten, p. 86 u. Taf. XI, Fig. 1. 8°. Bonn 1875.

4) A. Hansen, Arbeiten des bot. Inst. Würzburg p. 113. 1884.

5) P. Harting, Recherches de morphologie synthétique sur la production artificielle de quelques formations calcaires organiques. Amsterdam 1872.

Bütschli<sup>1)</sup>) wiederholt und erweitert wurden, welcher Sphärite aus kohlensaurem Kalk mit polarisirtem Licht untersuchte und darin zuweilen abwechselnd optisch positive und negative Schichten fand.

Die Oberflächenspannung ist in den vorstehend erwähnten Untersuchungen zur Erklärung der Entstehung und Structur der Niederschlagmembranen nicht herangezogen worden.

§ 25. *Niederschlagmembranen mit Lösungen von Ferrocyan-kalium und Kupfersulfat. Röhrchenmethode.* Die Niederschläge an der Grenze zweier Salzlösungen lassen sich bequem in folgender Weise untersuchen.

Aus dünnwandigen hohlen Glasfädern von 0,5—1 mm Durchmesser wurden mit einem scharfen Glasmesser Stücke von 6—10 mm Länge glatt abgeschnitten. Die Glasmehrchen wurden durch Berührung mit der einen Salzlösung gefüllt, zu zweien nebeneinander mit 6 mm Abstand auf einen Objectträger unter ein Deckglas von  $18 \times 18$  mm gelegt, das Deckglas mit der Präparirnadel festgehalten und mit einer Pipette ein Tropfen der zweiten Salzlösung unter das Deckglas gebracht. Der Inhalt der Röhrchen kann dann mit den stärksten Vergrösserungen eines gewöhnlichen Mikroskopes untersucht werden (vgl. Fig. 4, § 7).

Mit dem Durchmesser der Glasmehrchen wächst der hydrostatische Druck, unter welchem die Flüssigkeiten sich mischen und auf die gebildete Niederschlagmembran drücken. Durch Neigen des Objectträgers gegen die Horizontalebene kann man den hydrostatischen Druck weiter verändern und das Durchbrechen der erstarrten Niederschlagmembran beschleunigen.

Häufig verwendete ich bei den folgenden Versuchen so genannte  $\frac{2}{10}$ -Normallösungen, welche in der Volumeneinheit chemisch äquivalente Mengen Substanz enthielten.

Der Uebersicht wegen gebe ich hier specifisches Gewicht  $\sigma$  und Concentration  $c$  einer Reihe von mir benutzter Salzlösungen, welche in 100 ccm  $c$  g Salz enthielten ( $\frac{2}{10}$ -Normallösungen mit Ausnahme von Natrium- und Kaliumsilicat).

1) O. Bütschli, *Structuren*, p. 118—129. Taf. VII, 8; XVIII, 1—5; XXIII, 4. 1898.

	Spec. Gew.	In 100 ccm Lösung sind	
		$\sigma$	c gr
Kupfersulfat	1,155	24,96	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$
Kupferchlorid	1,109	17,65	$\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Cobaltchlorid	1,126	23,85	$\text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
Nickelchlorid	1,129	23,78	$\text{NiCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
Eisenchlorid	1,086	16,22	$\text{FeCl}_3$
Ferrocyanalkalium	1,106	21,13	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 8 \text{H}_2\text{O}$
Natriumsilicat*	1,053	5,79	$\text{Na}_2\text{O} + 0,66 \text{SiO}_2$
Kaliumsilicat*	1,078	12,83	$\text{K}_2\text{O} + 2,88 \text{SiO}_2$
Salzsäure	1,083	7,29	HCl
Schwefelsäure	1,061	9,81	$\text{H}_2\text{SO}_4$

Aus diesen Salzlösungen erhält man durch Verdünnung mit  $n$  Volumen Wasser verdünnte Salzlösungen, welche angenähert die Concentration  $c/n + 1$  und das specifische Gewicht  $1 + (\sigma - 1)/(n + 1)$  haben.

Mit Kupfersulfatlösung vom specifischen Gewicht 1,019 in dem Glasröhrchen als Flüssigkeit 1 und Ferrocyanalkaliumlösung vom specifischen Gewicht 1,025, ausserhalb des Glasröhrchens unter dem Deckglas, als Flüssigkeit 2 erhält man an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine braune, aber durchsichtige Haut von flüssigem ölartigen Ferrocyan kupfer ( $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ ), welche die Gestalt eines Kugelabschnittes hat, nach kurzer Zeit (etwa 1 Secunde) erstarrt und von dem hydrostatischen Druck der specisch schwereren Ferrocyanalkaliumlösung durchbrochen wird. Diese strömt als cylindrischer Flüssigkeitsstrahl in die Kupfersulfatlösung ein, bildet an der Berührungsfläche mit der Kupfersulfatlösung einen flüssigen Schlauch von  $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ , der sich zu einer hohen kugelförmigen Blase zusammenziehen will. Ehe der Gleichgewichtszustand erreicht ist, erstarrt der flüssige Schlauch, wird an der dünnsten Stelle an seinem vorderen Ende von neuem durchbrochen, es folgt derselbe Vorgang von neuem, die einzelnen in der Mitte erweiterten Schlauchstücke reihen sich aneinander und bilden eine hohle Röhre mit einzelnen Anschwellungen von erstarrtem Ferrocyan kupfer.

Allmählich wird die Flüssigkeit dabei weniger concentrirt, der hydrostatische Druck kleiner, die Kuppe wird nicht mehr

durchbrochen, der Schlauch ist geschlossen und hört auf weiter zu wachsen. Die Fig. 8, *a*, *b* bis *f* geben die aufeinander folgenden Formen der Schlauchstücke. Die Anschwellungen in Fig. 8, *e* und *f* hatten etwa 0,6 mm Länge und einen grössten und kleinsten Durchmesser von 0,1 und 0,04 mm. Eine Anschwellung bildete sich etwa in 5—10 Secunden aus.

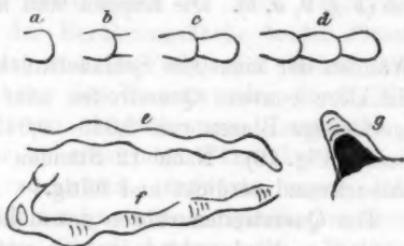


Fig. 8.

Wenn die Salzlösung verdünnter wird, bleibt der entstehende Niederschlag länger flüssig. Am geschlossenen Ende setzt sich häufig eine grössere Menge ölarigen Niederschlages ab (Fig. 8, *g*) und bildet ein dunkles Horn mit durchsichtiger Kuppe.

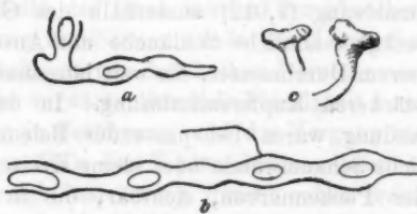


Fig. 9.

Strömt die Flüssigkeit 2 durch die in die feste Membran gebrochene Oeffnung zufällig schief und nicht parallel der Röhrenaxe aus, so wird der Strahl der Flüssigkeit 2 schraubenförmig und die erstarrten Schlauchstücke bilden eine schraubenförmige Röhre.

Mit der periodischen Bildung der blasenförmigen Anschwellungen des Schlauches wechselt auch die Strömungsgeschwindigkeit in seinem Innern periodisch. Bei passender Strömungsgeschwindigkeit und passender Concentration fehlen

die Kuppen am vorderen Ende der Schlauchstücke, und der flüssige Niederschlag bildet nur röhrenförmige, in der Mitte erweiterte Schlauchstücke oder eine Röhre mit Anschwellungen von 0,1—0,03 mm Durchmesser. Häufig berühren die flüssigen Schläuche an den erweiterten Stellen die Glaswand, kleben an dieser fest und lassen deutlich die ebene elliptische Berührungsfläche erkennen (Fig. 9, *a*, *b*). Die Kuppen sind zuweilen flach (Fig. 9, *c*).

In den Wänden der einzelnen Schlauchstücke zeigen sich oft einzelne dunklere convexe Querstreifen oder Rippen und im Innern kugelförmige Blasen von 0,015—0,045 mm Durchmesser (Fig. 10). Nach 12 Stunden erscheint die



Fig. 10.

Die Querstreifen röhren davon her, dass sich

der ölartige Niederschlag in kurz aufeinander folgenden Zeitabschnitten verschieden dick abscheidet, und so lange seine Dicke kleiner ist, als die doppelte Wirkungswelt der Molekularkräfte, nach den dicksten Stellen mit der grössten Oberflächenspannung hingezogen wird.

Nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser gaben Kupfersulfatlösung (1,009) in dem Glasrörchen und Ferrocyan-Kaliumlösung (1,012) ausserhalb des Glasröhrchens unter dem Deckglas ähnliche Schläuche mit Anschwellungen, aber von grösserem Durchmesser, die weit langsamer erstarrten als bei der stärkeren Kupfersulfatlösung. In der Schlauch-



Fig. 11.

wand waren bei passender Beleuchtung zahlreiche Schaumwände oder kleine Kreise, wie Linsen oder Pockennarben, sichtbar, die in Kreisbögen angeordnet waren (Fig. 11).

Ferner entstehen durch Einwirkung des Wassers auf die dünne Haut von flüssigem Niederschlag in dieser Haut neue ölartige Scheidewände. Die von diesen ölartigen Scheidewänden umhüllten Blasen oder Schaumzellen können durch Aufnahme von diffundirendem Wasser ihr Volumen vergrössern und bleiben auch nach dem Erstarren der Schaumwände sichtbar. Die Niederschlagmembran verwandelt sich in eine dünne, mit Blasen oder Schaumzellen gefüllte Haut, wie ich es weiter unten beim Aufquellen des Leimtannats oder der Bildung der Zellen aus Leimtannat ausführlicher erörtern werde.

Bringt man Glasrörchen mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung (1,155) in  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung (1,106), so fliesst die schwerere  $\text{CuSO}_4$ -Lösung unten aus, die leichtere  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung oben ein; um so langsamer, je enger das Glasrörchen oder je kleiner die hydrostatische Druckdifferenz ist. Dabei fliesst die Lösung wegen der Klebrigkeit oben in der Nähe der Glaswand etwas langsamer, als unten näher der Mitte des Röhrchens. Man sieht nun an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine hellbraune Haut von  $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$  sich bilden und auf dieser (durch Einwirkung des Wassers oder durch Wasserabgabe?) ein Netzwerk von dunkelbraunen Lamellen. Diese Haut rückt mit der einströmenden Flüssigkeit vor, krümmt sich aufwärts und rückwärts. Aufwärts wegen des durch den Niederschlag kleiner gewordenen specifischen Gewichtes, rückwärts wegen der Oberflächenspannung. Die rückläufige Bewegung erfolgt meist sprungweise in kurzen Zwischenräumen von 1 Secunde oder mehr. Berührt die flüssige Haut mit dem Netzwerk die Glaswand, so haftet sie an dieser. Beim Weiterfliessen wird die Haut mit dem Netzwerk weiter vorwärts geschoben. Die Oberflächenspannung der braunen, dickeren Teile der Haut und des Netzwerkes nimmt zu, einzelne dünnerne unsichtbare Teile der Haut werden durchbrochen, die Oberflächenspannung der Schaumwände des Netzwerkes zieht diese plötzlich zurück, oft um den halben Durchmesser des Wirbelcylinders. Die vorwärts fliessende Flüssigkeit kommt mit neuer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung in Berührung, und der Vorgang wiederholt sich. Ob die dünnen Teile der Niederschlagmembran erstarren und von der Flüssigkeitsströmung durchbrochen werden, oder ob sie in der umgebenden Salzlösung sich auflösen, ist schwer zu entscheiden. Wir werden später ähnliche, aber langsamer verlaufende Erscheinungen bei der Einwirkung von Wasser auf Leimtannat wiederfinden. Man sieht deutlich an dem vorderen Ende der langsam strömenden  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung in periodischem Wechsel die doppelt contourirten Schaumwände entstehen, aufwärts fliessen, Wirbel bilden, sich zusammenziehen und erstarren.

Der flüssige Niederschlag enthält wahrscheinlich ausser  $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$  noch Wasser und vielleicht auch geringe Mengen der membranbildenden Salzlösungen. Derselbe gibt beim

Erstarren Wasser ab, denn er wird dabei undurchsichtiger und specifisch schwerer, wie ich später zeigen werde.

Die rückwärts gelegenen Teile der cylindrischen Membran erscheinen dunkler und brauner. Die nebeneinander gelagerten



Fig. 12.

Cylinder bilden dunklere und hellere Streifen von erstarrten Schaumwänden (Fig. 12). Diese verdicken sich langsam, indem längs ihrer Oberfläche Salzlösung fortkriecht oder sich ausbreitet, welche dann bei dem Zusammentreffen mit der anderen Salzlösung von neuem Niederschlagmembranen, Schaummassen und nach dem Erstarren eine dicke bröcklige braune Masse bildet.

Strömt die Flüssigkeit aus dem Innern des Glasröhrcchens nach aussen, oder ist das Glasröhrcchen mit  $K_4FeCy_6$ -Lösung gefüllt, und strömt diese leichtere Flüssigkeit in die schwerere  $CuSO_4$ -Lösung unter dem Deckglas ein, so bilden sich die Wirbelcylinder und Schaummassen unter dem Deckglas und man sieht unter diesem in periodischem Wechsel die Niederschlagmembran entstehen, am vorderen Rande eine Wellenlinie mit spitzen Zacken und flachen concaven Bogen bilden, sich aufwärtskrümmen und zurückspringen, und schliesslich als horizontale nebeneinander gelagerte Cylinder mit braunem Netzwerk oder braunen Schaumwänden erstarrten. Die einzelnen Wellenlinien hatten 0,012–0,015 mm Abstand voneinander und bildeten sich etwa in 2 Secunden aus (Fig. 13).



Fig. 13.

Wenn die  $K_4FeCy_6$ -Lösung mit grösserer Strömungsgeschwindigkeit in die  $CuSO_4$ -Lösung im Innern des Glasröhrcchens einströmt, so bildet sich die ölartige Haut des Niederschlages an der cylindrischen Oberfläche des Flüssigkeitsstrahles aus. Es entsteht ein gerader oder schraubenförmiger Schlauch, dessen Wand von erstarrten Schaummassen gebildet ist, mit periodisch wechselnder Beschaffenheit, dicken braunen Wänden im oberen, und dünnen durchsichtigen, von kugeligen Körnchen oder Bläschen umgebenen Wänden im unteren Teil der Schraubengänge. In einem Glasröhrcchen von 0,7 mm Durchmesser entstand z. B. ein Schlauch von 0,16 mm Durchmesser mit sieben Schraubengängen von je 0,4 mm Ganghöhe.

Die Wandmasse der Schläuche ist in concentrirter wäse-

riger Lösung von  $K_4FeCy_6$  löslich. Lässt man das Wasser unter dem Deckglas verdampfen, bringt zu den trockenen Salzmassen unter dem Deckglas ein wenig Wasser, so sieht man die Schläuche und Hörner am Ende der Schläuche aufquellen, ihre Gestalt ändern und sich auflösen, indem sie vor der Auflösung eine ölartige braune Haut bilden, die sich wegen der Oberflächenspannung zu kugelförmigen Blasen contrahiren will.

Sehr kleine Mengen fremder Substanz haben einen grossen Einfluss auf die Bildung der Schaumwände. Ich setzte der  $CuSO_4$ -Lösung einen Tropfen Schwefelsäure zu, um die Bildung basischer Kupfersalze zu verhüten. Dann bildet sich in dem Glasrörchen mit  $CuSO_4$ -Lösung (1,155), in welche die  $K_4FeCy_6$ -Lösung (1,106) oben einströmte, eine ölartige Niederschlagmembran mit grossen wellenförmigen Falten am vorderen

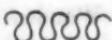


Fig. 14.

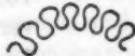


Fig. 15.



Fig. 16.

Rande (Fig. 14). Die gefaltete Haut rollt sich zu einem nach unten offenen fältigen Cylinder zusammen, dessen horizontale Axe parallel der Strömungsrichtung liegt (Fig. 15). Kurze Zeit darauf geht der vordere Teil des fältigen Cylinders nach oben und rückwärts (Fig. 16). Es entsteht ein sattelförmiges fältiges Gebilde, das sich nach oben einrollt um eine horizontale, zur Strömungsrichtung senkrechte Axe, ähnlich den cylindrischen Wirbeln bei reiner  $CuSO_4$ -Lösung. Diese Wirbel entstehen in periodischem Wechsel, wälzen sich durcheinander und längs der Glaswand fort und bilden ein grosses System zusammenhängender Schaumwände, die je nach dem Säuregehalt verschieden schnell erstarrten.

Die Verlängerung und Faltenbildung am Rande der Membran von  $Cu_2FeCy_6$  hat grosse Ähnlichkeit mit der Faltenbildung von Leim- und Kieselsäuremembranen, welche auf Quecksilber eingetrocknet und erstarrt sind. Ich halte es daher für wahrscheinlich, dass auch bei den Membranen von  $Cu_2FeCy_6$  die Verlängerung und Faltenbildung von vielen unsichtbaren Scheidewänden ölartiger Flüssigkeit herrührt, die

sich im Innern der flüssigen Membran abscheiden, die gegenüberliegenden Außenflächen der Membran gegeneinander ziehen und die Membran verlängern.

§ 26. *Niederschlagmembranen mit Lösungen von Ferrocyankalium und Kupfersulfat. Hebermethode.* Statt die Lösungen von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  in engen horizontalen Röhrchen unter einem Deckglas miteinander in Berührung zu bringen, kann man auch die schwerere Flüssigkeit in dünnem Strahl

von 0,2—0,5 mm Durchmesser in die leichtere Flüssigkeit einströmen lassen.

Ich benutzte für diese Versuche schmale Tröge aus zusammengeschmolzenem Spiegelglas von  $10 \times 10 \times 1$  cm mit verticalen Wänden von  $10 \times 10$  cm. Indem man die Salzlösung an einem Glasstab herabfließen und auf einer horizontalen Korkscheibe am unteren Ende des Glasstabes horizontal ab-

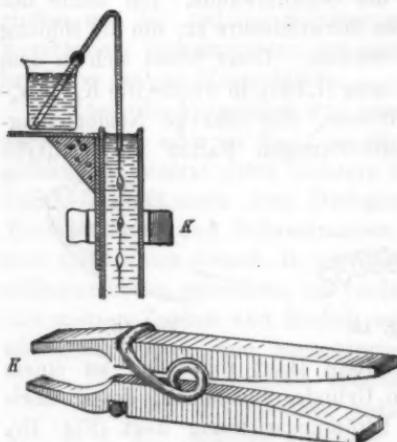


Fig. 17.

fliessen lässt auf die horizontale Flüssigkeitsoberfläche im Troge, lassen sich Salzlösungen verschiedener Concentration übereinander schichten. Der Glastrog wurde mit  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung vom specifischen Gewicht 1,025 gefüllt, oder 2 cm hohe Schichten mit den specifischen Gewichten 1,025, 1,012, 1,006 und 1,003 wurden übereinander geschichtet und darauf eine 1,5 cm hohe Wasserschicht gebracht, die sehr bald durch Diffusion ein wenig  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  aufnahm.

Eine Glasconsole aus zwei Objectträgern<sup>1)</sup>, die mit Siegellack an einen rechtwinkelig geschnittenen Kork gekittet waren, wurde mit einer federnden Holzklammer K (Photographenklammer) (Fig. 17) in geeigneter Höhe an dem schmalen Glastrog be-

1) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 6 und Taf. I, Figg. 3 u. 4. 1894.

festigt und auf die Console ein kleines Becherglas von 2 cm Höhe und 1 cm Durchmesser gestellt, in welches ein heberförmig gebogener hohler Glasfaden von 0,5 mm Durchmesser eingehängt war. Erweicht man das Glas an der Biegung des Hebers mit einer kleinen Alkoholfiamme, so stellt sich der längere Schenkel des Hebers durch sein Gewicht vertical. Der Heber wird mit einem Tropfen Colophonumkitt am Rande des Becherglases befestigt, das Becherglas mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gefüllt, die durch Capillarwirkung den Heber füllt, ohne auszufliessen. Bringt man die Heberöffnung unter die Flüssigkeitsoberfläche im Glastrog, so fliesst die  $\text{CuSO}_4$ -Lösung langsam aus. Der ausfliessende Strahl hat an der Heberöffnung 0,2 mm, wenige Centimeter tiefer 0,4 mm Durchmesser. Er bekleidet sich mit einer dünnen Haut von ölartigem Niederschlag. Die ölartige Haut enthält dabei ausser  $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$  wohl noch Wasser und geringe Mengen der den Niederschlag bildenden Salzlösungen. Dieselbe zieht sich wegen der Oberflächenspannung zusammen und bildet einzelne Anschwellungen in gleichen Abständen voneinander (Fig. 17). Bei  $\text{CuSO}_4$ -Lösung (1,155) mit einer Spur freier Schwefelsäure biegt sich das untere Ende des ausfliessenden Strahles seitlich und bildet einen Haken, dessen mittlerer Teil anschwillt und in einen kugelförmigen Kolben übergeht (Fig. 18, a, b, c). Bei genügender Länge reissen die Schläuche oder Haken sich durch ihr Gewicht los, und sinken in der umgebenden  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung unter.

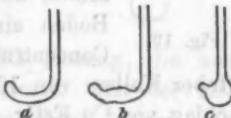


Fig. 18.

Bringt man grössere Mengen  $\text{CuSO}_4$ -Lösung in  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung vom specifischen Gewicht 1,025—1,106, so entstehen Niederschläge, die noch einige Secunden nach ihrer Bildung flüssig bleiben, sich wie eine Gallerte mit einem Glasstäbchen umrühren lassen und beim Ausziehen des Glasstäbchens kurze Fäden bilden.

Häufig bildet der aus dem Heber ausfliessende Strahl eine ebene Zickzacklinie oder eine Schraubenlinie mit mehreren Windungen, deren Ganghöhe nach unten abnimmt. Diese Erscheinung deutet nach § 23 auf eine grössere Oberflächenspannung an der concaven und auf eine kleinere Oberflächen-

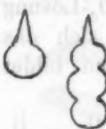
spannung an der convexen Seite des Schlauches, wegen verschiedener, aber sehr geringer Dicke der Schlauchwand.

Kleinere Mengen fremder Substanz können die Erstarrungszeit und Klebrigkeits der ölartigen Niederschläge und damit das Ansehen der Schläuche sehr erheblich modifizieren. Kupfervitriolkristalle, in kaltem oder heissem Wasser gelöst, oder gelöst und mit einer Spur Schwefelsäure versetzt, geben in derselben  $K_4FeCy_6$ -Lösung bei sonst gleichen Bedingungen Schläuche und Zellen von verschiedenem Ansehen.

Eine Abteilung oder Anschwellung eines Schlauches entstand in 5 oder 30 Secunden, je nachdem die  $CuSO_4$ -Lösung vom specifischen Gewicht 1,02 mit warmem oder kaltem Wasser bereitet war.

Lässt man in den Glastrog mit übereinander geschichteten  $K_4FeCy_6$ -Lösungen vom specifischen Gewicht 1,025—1,003 aus einem Heber von 0,5 mm Durchmesser  $CuCl_2$ -Lösung vom specifischen Gewicht 1,011 einfließen, so bilden sich am unteren Ende des einfließenden Strahles schöne durchsichtige Kolben oder kugelförmige, aneinander gereihte Blasen von 3—4 mm Durchmesser mit einem conischen Schlauchstück am oberen Ende (Fig. 19), die allmählich braun, undurchsichtig und schwerer werden und zu Boden sinken. Mit  $CuCl_2$ -Lösung von grösserer Concentration (1,109) entstanden bei demselben Heber Kolben von 1,5 mm Durchmesser. Der ölartige Niederschlag von  $Cu_2FeCy_6$  hatte eine grössere Oberflächenspannung als bei geringerer Concentration.

Fig. 19.



Concentration (1,109) entstanden bei demselben Heber Kolben von 1,5 mm Durchmesser. Der ölartige Niederschlag von  $Cu_2FeCy_6$  hatte eine grössere Oberflächenspannung als bei geringerer Concentration.

§ 27. *Metallsalzvegetationen in Lösungen von Ferrocyan-kalium.* Statt die  $CuSO_4$ -Lösung aus einem engen verticalen Glasrohr ausfließen zu lassen, kann man auch kleine Stückchen von festen Kupfervitriolkristallen in die  $K_4FeCy_6$ -Lösung einwerfen. Dieselben lösen sich am Boden des schmalen Glastroges allmählich auf, bilden wässrige  $CuSO_4$ -Lösung, an deren Grenze mit der umgebenden Flüssigkeit ein ölartiger Niederschlag von  $Cu_2FeCy_6$  entsteht. Die Concentration der  $CuSO_4$ -Lösung nimmt dabei ab. Die specifisch leichtere  $CuSO_4$ -Lösung durchbricht die erstarrte Haut des Niederschlages und steigt in dünnen Strahlen in der umgebenden specifisch schwereren  $K_4FeCy_6$ -Lösung in die Höhe. An der

Oberfläche dieser langsam aufwärts fliessenden Strahlen von  $\text{CuSO}_4$ -Lösung bildet sich dann von neuem ein ölartiger Niederschlag von  $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ , ein Schlauch mit Oberflächen- spannung und dem Bestreben, kugelförmige Blasen oder An- schwelungen zu bilden. Nach kurzer Zeit ist der ölartige Niederschlag erstarrt, die erstarrte Haut wird wieder vom hydrostatischen Druck der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung durchbrochen, und das Spiel wiederholt sich von neuem in kurzen Perioden, während die Concentration der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung fortwährend abnimmt. Die in kurzen Perioden entstandenen Schlauch- stücke bilden die Aeste eines Strauches, der aus dem Krystalle am Boden des Glastroges emporwächst, eine „Metallsalz- vegetation“. Die Aeste bilden häufig Schraubenwindungen,

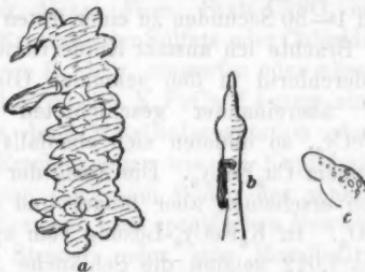


Fig. 20.

wie bei den Strahlen von wässriger  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, die aus dem Heber in die  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung einfliest. Mit der Er- starrungszeit und Klebrigkeits der ölartigen Haut ändern sich Länge, Durchmesser und Ansehen der gebildeten Schlauch- stücke oder Aeste. Fig. 20, *a* und *c* geben einen Strauch und die Kuppe eines Astes, die sich aus einem Stückchen Kupfer- vitriol in  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung vom specifischen Gewicht 1,025 entwickelt hatten; Fig. 20, *b* einen Ast in  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung von 1,011. Kleine Mengen fremder Substanz können die Er- starrungszeit und Klebrigkeits des ölartigen Niederschlages und da- mit das Aussehen der Metallsalzvegetation erheblich modifizieren.

Die Schlauchstücke oder Aeste der Metallsalzvegetation lassen sich direct in dem schmalen Glastrog mit einem horizontalen Mikroskop betrachten. Oder man kann sie mit einem hohlen Glasfaden aufsaugen und auf einem Objectträger unter einem Deckglas mit einem gewöhnlichen Mikroskop

untersuchen. Dabei wird das offene untere Ende eines Glasfadens in die Flüssigkeit getaucht, das obere zugeschmolzene Ende abgebrochen und nach dem Aufsaugen wieder zugeschmolzen; die Schlauchstücke zeigen Anschwellungen, Querwände, convexe Rippen, Pockennarben oder eingesprengte Linsen, und Schaumwände, wie die mit der Röhrchenmethode (§ 19) erhaltenen Schläuche.

Bei Zusammenfliessen von wässriger  $\text{CuSO}_4$ -Lösung und  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung entsteht also in kurz aufeinander folgenden

Zeitperioden ein Niederschlag, der zuerst flüssig und ölartig ist, unter dem Einfluss der Oberflächenspannung Schläuche mit Anschwellungen, kugelförmige Blasen und Schaumwände bildet und nach 1—30 Secunden zu einer festen Masse erstarrt.



Fig. 21.

Brachte ich anstatt Kupfervitriol Krystalle von Kupferchlorid in den schmalen Glastrog mit den fünf übereinander geschichteten Lösungen von  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ , so bildeten sich ebenfalls Schläuche aus ölartigem  $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ . Die Aeste der Metallsalzvegetation erscheinen aber länger und dünner als mit  $\text{CuSO}_4$ . In  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung vom specifischen Gewicht 1,012 zeigten die Schläuche Anschwellungen von 4 mm Länge und 0,2—0,12 mm Durchmesser mit Querwänden und zahlreichen convexen braunen Rippen in 0,08 mm Abstand voneinander. Einzelne Abteilungen der Schläuche enthielten kugelförmige Blasen von 0,1 mm Durchmesser (Fig. 21).

Meist sind die erstarrten Schaumwände von  $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$  aus  $\text{CuSO}_4$  einfachbrechend. Zuweilen sieht man aber zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen helle doppeltbrechende Massen bis 0,0006 mm dick, welche auf Kreisen von 0,02 mm bis 0,005 mm Durchmesser und auf Kreisbögen oder Schaumkanten mit Neigungswinkeln von  $120^\circ$  verteilt sind. Wurden diese Schaummassen aus  $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$  mit Wasser unter einem Deckglas zusammengebracht, so habe ich auch schöne Sphärokristalle beobachtet von 0,018 mm Durchmesser, welche zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen das dunkle Kreuz und mit einer Gypsplatte von  $\lambda$  positive, in seltenen Fällen negative, Doppelbrechung zeigten mit optischer Axe parallel

dem Radius. Dieselben bestanden aus einer kleinen Kernblase von 0,002 mm Durchmesser, um welche einzelne oder aneinander hängende Blasen von 0,0006 mm radial angeordnet waren, oder aus radialen Röhren mit kugelförmigen Anschwellungen, genau wie wir sie später bei den Sphärokristallen aus Calciumcarbonat wieder finden werden (Fig. 49, § 37).

Merkwürdig ist die starke Brown'sche Molecularbewegung, welche noch Stunden nach dem Zubringen des Wassers einzelne kleine Teilchen zeigen, zuweilen mit einer Amplitude von 0,0015 mm. Zwischen  $\perp$  Nicol'schen Prismen leuchten dabei ganz kurze Zeit, Bruchteile einer Secunde, sehr kleine doppeltbrechende Massen auf, die ebenfalls Brown'sche Molecularbewegung haben.

§ 28. Flüssige Niederschläge von Ferrocyankalium mit den Salzen von Cobalt, Nickel, Eisen. Statt  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{CuCl}_2$  kann man auch feste Krystalle der Sulfate oder Chloride von Co, Ni, Fe in die Lösung von  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  einwerfen oder wässerige Lösungen dieser Metallsalze in die  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung einfließen lassen. Man beobachtet dann Metallsalzvegetation oder Zellenbildung mit ähnlichen Erscheinungen wie bei Kupfersalzen.

Krystalle von  $\text{CoCl}_2$  am Boden des schmalen Glastroges mit  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösungen vom specifischen Gewicht 1,025—1,008 bildeten einen Strauch oder eine Metallsalzvegetation von mehreren Centimetern Höhe. Der eine Ast dieses Strauches war ein schraubenförmiger Schlauch von 17 mm Länge, dessen Windungen unten weiter voneinander abstanden als oben.

Zuweilen stiegen Schlauchstücke aus mehreren aneinander gereihten Blasen (Fig. 22, a) 3 cm in die Höhe und fielen nach 15 Secunden, wenn die Wand erstarrt war, wieder zu Boden, indem das specifische Gewicht vor dem Festwerden kleiner, nach dem Festwerden grösser als 1,012 war. Es spricht dies für eine Abgabe von Wasser bei dem Erstarren.

Nach dem Einbringen kleiner Krystalle von  $\text{FeCl}_3$  in dieselbe  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung stiegen von diesen blaue Tropfen oder kugelförmige Zellen mit cylindrischem Ansatz (Fig. 22, b) in die Höhe, die nach einiger Zeit umkippten und mit der Kugel nach unten zu Boden sanken, wenn die Wand fest geworden war. Gleichzeitig bildete sich ein Strauch mit Aesten oder



Fig. 22.

dunkelblauen Schläuchen mit Anschwellungen oder Abteilungen, deren Durchmesser und Länge nach oben kleiner wurde (Fig. 23, a)

und oben 0,02 bez. 0,5 mm betrug. Die dünnen Schläuche zeigten viele convexe dunkle Rippen oder Scheidewände von 0,1 mm Abstand.

Aus Krystallen von Eisenvitriol entwickelten sich in einem Glastrog von  $4 \times 4 \times 1$  cm mit Ferrocyanalkaliumlösung vom specifischen Gewicht 1,047 oder 1,024, 1,012, 1,006 übereinander geschichtet, zahlreiche Vegetationen, blaugrüne Aeste von Kaliumferroferrocyanid mit Anschwellungen, Wellenlinien und Schraubenwindungen, deren Durchmesser von 0,8 mm nach oben hin bis 0,1 mm und weniger abnimmt. Die Aeste zeigten für gewisse Concentrationen der  $K_4FeCy_6$ -Lösung bei Tageslicht und Auerlicht positive Photodromie, krochen an der Lichtseite der Glaswand empor und bildeten um einzelne Stellen der freistehenden und der an der Glaswand haftenden Aeste breite

Fig. 23.

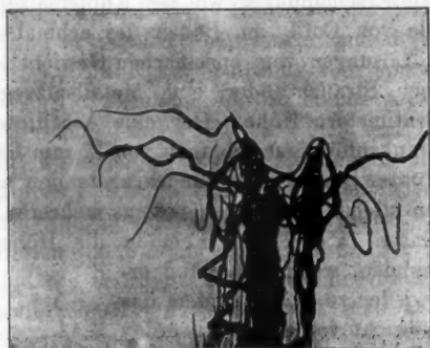
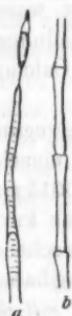


Fig. 24.

Schaumflocken oder viele kleine Linsen, die an der Glaswand hafteten, wie wir es auch bei den Kalksalzvegetationen wiederfinden werden. Im Innern der Aeste sind oft kugelförmige Absonderungen, seltener Querwände sichtbar.

Fig. 24 gibt diese Vegetationen nach einer Photographie in etwa doppelter natürlicher Grösse. Die Windungen der

horizontalen Aeste am Ende der Schläuche waren in der Mitte des Glastroges gewachsen. Bei starkem Sonnenlichte neigte sich die ganze Masse der Aeste nach der belichteten Trogwand und klebte dort fest. Dieser positive Heliotropismus ist ähnlich dem Heliotropismus der Kalksalzvegetationen (vgl. unten § 35) und kann wie die positive Photodromie der Flocken von Kaliumferroferrocyanid und Calciumcarbonat dadurch erklärt werden, dass die Klebrigkeits der flüssigen Niederschläge mit steigender Temperatur abnimmt.

Legt man kleine Körnchen von Eisenvitriolkristallen zwischen zwei horizontale Glasröhren von  $8 \times 1$  mm auf einen Objectträger unter ein Deckglas und fügt  $K_4FeCy_6$ -Lösung zu, so lässt sich die Bildung der Aeste und schraubenförmigen Schläuche oder Schaummassen bei starker Vergrößerung beobachten. Einzelne Ausläufer der Aeste bestanden aus einer Reihe aneinander hängender kugelförmiger Blasen von 0,012 mm Durchmesser. Die Schaummassen sind gewöhnlich einfachbrechend. Selten fand ich doppeltbrechende Schaumwände oder einen Sphärokristall mit dunklem Kreuz und negativer Doppelbrechung.

*Hebermethode.* Lässt man aus einem Heber von 0,5 mm Durchmesser  $CoCl_2$ -Lösung (1,013) in den schmalen Glastrog von  $10 \times 10 \times 1$  cm mit  $K_4FeCy_6$ -Lösung einfließen, so bilden sich dünne Schläuche mit periodisch wechselnden Wänden, die unten weiter sind wie oben, und das Aussehen eines Schilfrohres mit Knoten haben (Fig. 23, b).  $CoCl_2$ -Lösung von grösserer Concentration (1,126) gab unter sonst gleichen Bedingungen die hakenförmigen Schläuche, wie sie oben (Fig. 18) bei saurer  $CuSO_4$ -Lösung beschrieben wurden.

Bei grösserer Verdünnung der  $CoCl_2$ -Lösung bildete sich ein Schlauch von 0,8 mm Durchmesser in Gestalt einer Schraube mit vielen Windungen von 10 mm Durchmesser und 8 mm Ganghöhe. Eine Windung bildete sich in 20 Secunden. Bei einer anderen  $CoCl_2$ -Lösung entstanden unter der Hebermündung eine Reihe von 3—5 aneinander hängenden Blasen (Fig. 25) von 0,3—1 mm Durchmesser, die nach 3 Minuten sich ablösten und zu Boden sanken, indem die Schlauchwand specificisch schwerer wurde durch Wasserabgabe oder Erstarren. In

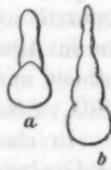


Fig. 25.

den Wänden der am Boden liegenden Säckchen lagen dicke braune Flecke, wie Oellinsen in einer Seifenwasserlamelle



(Fig. 26). Aus den zu Boden gesunkenen Schlauchstückchen steigen in  $K_4FeCy_6$ -Lösung vom specifischen Gewicht 1,106 neue grünliche Schläuche empor mit Anschwellungen und Blasen oder Querwänden im Innern.

$CoCl_2$ -Lösungen vom specifischen Gewicht 1,006—1,009 gaben in  $K_4FeCy_6$ -Lösung vom specifischen Gewicht 1,025—1,012 Zellen mit dunkelgrünen Streifen in den hellgrünen Wänden.

$NiCl_2$ -Lösung (1,013) gab, wie  $CoCl_2$ -Lösung, lange Schilfrohr ähnliche Schläuche mit Knoten von 2—3 cm Abstand;  $NiCl_2$ -Lösung von grösserer Concentration (1,129) halb so dicke Schläuche mit Schraubenwindungen.  $NiCl_2$ -Lösung von 1,008 bildete in  $K_4FeCy_6$ -Lösung dunkelgrüne Tropfen, deren Wände schon nach 1 Secunde erstarrten, schneller als die Wände der Zellen aus Kupfer-, Cobalt- oder Eisensalzen.

$FeCl_3$ -Lösung (1,009) bildete beim Aufsteigen aus einer nach oben gebogenen Hebermündung in  $K_4FeCy_6$ -Lösung (1,025—1,012) durchsichtige hellblaue Säckchen, in deren Wänden sich runde dunkelblaue Linsen abschieden von 0,1 mm Durchmesser und weniger (wie in Fig. 26), die nach 1—2 Secunden erstarrten. Dabei bildete sich ein schaumartiges Netzwerk auf der Wand des Säckchens mit dunkelblauen Linien auf hellblauem Grunde.

§ 29. *Vegetationen und Zellen in Lösungen von Natrium- oder Kaliumsilicat mit Salzen von Kupfer, Cobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Calcium und Ammonium.* Für die folgenden Versuche benutzte ich eine wässrige Lösung von Natrium-Wasserglas, die in 100 Teilen fester Substanz 60,14 Teile Kieselsäure enthielt und als ein Natriumsilicat von der Zusammensetzung  $3 SiO_2 \cdot 2 Na_2O \cdot H_2O$  angesehen werden kann.

In ein Becherglas oder einen Glastrog aus zusammengeschmolzenen Spiegelglasplatten von  $10 \times 10 \times 1$  cm mit Wasserglaslösung vom specifischen Gewicht 1,177 und der Concentration 27,23 wurden Krystallstückchen von Chloriden oder Sulfaten von Cu, Co, Ni, Fe, Mn oder  $CaCl_2$  oder  $NH_4Cl$  geworfen. Die Metallsalze lösten sich auf, die Salzlösung stieg in der Wasserglaslösung empor und bildete die

von Böttger beschriebenen Vegetationen mit röhrenförmigen Aesten, ähnlich den oben beschriebenen Strauchbildungen in Lösungen von  $K_4FeCy_6$  (§ 27). Es scheiden sich wie dort in kurz aufeinander folgenden Zeiten flüssige, glashelle und mehr oder weniger gefärbte Niederschläge von Kieselsäurehydrat und von Silicaten der betreffenden Metalle ab. Diese periodisch gebildeten ölartigen Niederschläge bilden unter der Wirkung der Oberflächenspannung an der Grenze mit der umgebenden Flüssigkeit röhrenförmige Aeste mit Einschnürungen, Querwänden, Rippen, Linsen oder Pockennarben in den Röhrenwänden, oder mit Schaummassen im Innern der Röhren, indem aus ölartigen Silicaten unter Einwirkung des Wassers Oellinsen und hohle, mit wässriger Flüssigkeit gefüllte Oelblasen oder Schaumblasen entstehen. Diese Pockennarben oder runden Oellinsen und Schaumblasen erscheinen häufig auf Kreisbogen verteilt und liegen dann in den Kanten der oft unsichtbaren Schaumwände. Die flüssigen Niederschläge erstarren nach kürzerer oder längerer Zeit (0,8—5 Secunden und mehr), werden von dem aufsteigenden Flüssigkeitsstrom durchbrochen und bilden von neuem periodische ölartige Niederschläge in Form von Schläuchen oder röhrenartigen Aesten, deren Durchmesser mit der Concentration der Metallsalzlösung allmählich abnimmt.

Schichtet man in dem Glastrog Lösungen von Wasserglas mit verschiedener Concentration 12, 6, 2, 0,2 und den specifischen Gewichten 1,090, 1,045, 1,015, 1,001 übereinander, so bilden die eingeworfenen Krystallstückchen ebenfalls Metallsalzvegetationen, deren röhrenförmige Aeste aus erstarrten Schläuchen bestehen, die nach oben dünner werden und in den obersten Schichten geschlossen sind, wie Fig. 27 zeigt. In concentrirter Wasserglaslösung reichen die Vegetationen bis an die Oberfläche der Flüssigkeit, während sie bei den übereinander geschichteten Lösungen mit abnehmender Concentration unter der Oberfläche enden. An den geschlossenen Schlauchenden lassen sich häufig gewölbte oder ebene Querwände erkennen. Um diese röhrenförmigen Aeste mit sehr starken Vergrösserungen zu untersuchen, kann man einzelne Teile derselben in hohle Glasfäden aufsaugen in der oben § 27 beschriebenen Weise, und in diesen Glasfäden unter einem Deckglas in Wasser eingelegt, untersuchen.

Ein festes Körnchen von Eisenchlorid bildet in Wasserglaslösung vom specifischen Gewicht 1,177 braune kugelige Blasen, die stossweise aus der dunklen Masse hervorquellen, nach 0,8 Secunden erstarren und häufig an der Oberfläche mit runden, linsenförmigen Erhebungen bedeckt sind (Fig. 27, a). In Wasserglaslösung vom specifischen Gewicht 1,04 entstanden ausgebildete kugelförmige Blasen, die nach 1 Secunde erstarren und dabei aneinander froren wie Hagelkörner (Fig. 27, b). An der Oberfläche und im Innern dieser Blasen waren sehr kleine, dunkelbraune Pockennarben oder runde Körnchen verteilt. In verdünnter Wasserglaslösung vom specifischen Ge-

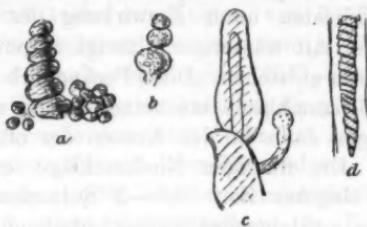


Fig. 27.

wicht 1,003 bilden sich braungelbe, dickwandige Schläuche mit Anschwellungen und abgerundeten Enden, deren glatte Wand längere Zeit flüssig bleibt (Fig. 27, c). In verdünnter Wasserglaslösung hat also das mit  $\text{FeCl}_3$  gebildete ölartige Eisensilicat eine kleinere Oberflächenspannung, eine andere Farbe und bleibt länger flüssig, als in concentrirter Wasserglaslösung. In letzterer wachsen aus der Masse von aneinanderhängenden braunen Blasen nach einiger Zeit hellbraune Schläuche empor, in deren Innern die gelbe Eisenchloridlösung nach oben strömt. Nach einigen Minuten erstarrt dieser Inhalt zu einer gelben Masse, die sich von der hellen Schlauchwand loslöst und dunklere convexe Rippen oder Scheidewände zeigt (im umkehrenden Mikroskop, Fig. 27, d).

Krystalle von Eisenvitriol bildeten in Wasserglaslösung von 1,117 specifischem Gewicht verzweigte Röhren mit convexen oder ebenen Querwänden, in welche häufig runde Schaumblasen eingelagert waren. Dieselben ließen oben in zarte dünne Röhren oder Bänder von 0,02—0,08 mm Durchmesser mit Spiralwindungen oder Anschwellungen aus (Fig. 28).

$\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuSO}_4$  giebt in Wasserglaslösung von 1,177 kugelförmige Zellen mit Blasen und Schaumwänden, aus denen grünlich-weisse Fäden von 0,02—0,4 mm Durchmesser mit

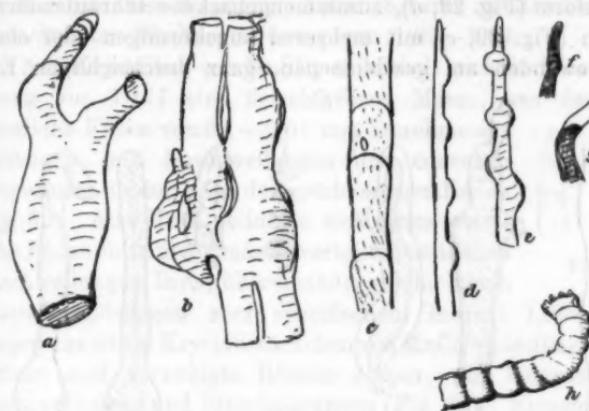


Fig. 28.

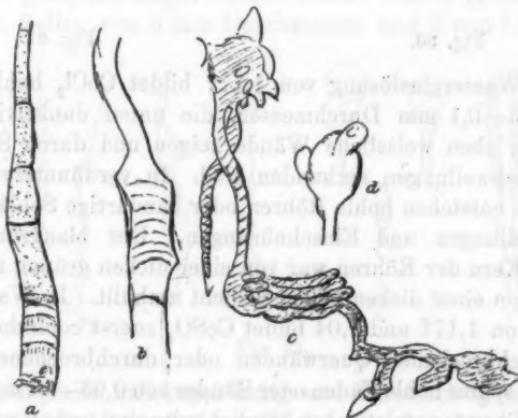


Fig. 29.

Spiralwindungen oder Anschwellungen von mehreren Millimetern Länge emporsteigen. In den weiteren Röhren sind convexe Querwände in kleinerem oder grösserem Abstand, 0,1 bis 3 mm und mehr, zu erkennen. Die Röhren gleichen in diesem Falle einem Schilfrohr mit Knoten (Fig. 29, a, b). In

der Röhrenwand und im Innern waren viele sehr feine Pünktchen von dunklerer Farbe verteilt. In verdünnter Wasserglaslösung von 1,04 bildeten sich aus  $\text{CuSO}_4$  schaumige Massen von Tulpenform (Fig. 29, d), zusammengebackene schraubenförmige Röhren (Fig. 29, c) mit mehreren kugelförmigen oder ebenen Scheidewänden am geschlossenen, ganz durchsichtigen Ende.



Fig. 30.

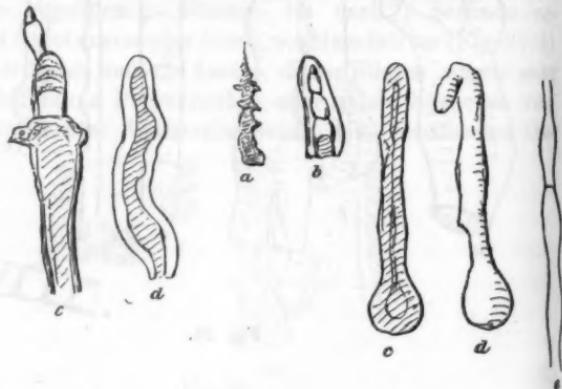


Fig. 31.

In Wasserglaslösung von 1,177 bildet  $\text{CoCl}_2$  hohle Fäden von 0,05—0,1 mm Durchmesser, die unten dunkelviolett erscheinen, oben weissliche Wände zeigen und durch Schläuche mit Anschwellungen verbunden sind. In verdünnterer Lösung von 1,04 entstehen hohle Röhren oder bandartige Schläuche mit Anschwellungen und Einschnürungen. Der blaugrüne cylindrische Kern der Röhren war von einer dicken grünen und diese wieder von einer dicken hellen Schicht umhüllt. In Wasserglaslösung von 1,177 und 1,04 bildet  $\text{CoSO}_4$  zuerst conische Röhren mit durchbrochenen Querwänden oder durchbrochener Kuppe (Fig. 30), später hohle Fäden oder Bänder von 0,05—0,1 mm Durchmesser, die unten violett, oben bläulich grün sind und oft schraubenförmige Gestalt haben. Das obere Ende der dünnen Fäden ist geschlossen oder von einer weisslichen Schaummasse umgeben.  $\text{NiCl}_2$  bildete in Wasserglaslösung von 1,177 grünliche Säckchen,  $\text{NiSO}_4$  hellgrüne Schläuche mit runden Blasen im Innern und mit Anschwellungen von 1 mm Länge, die aussen von einer dicken durchsichtigen Schicht umhüllt waren und

oben in dünne conische Röhren ausliefen (Fig. 31, *a*). In den Röhren waren convexe Rippen oder Scheidewände oder aneinander hängende, langgezogene Blasen zu erkennen mit hellem Inhalt und dunkler Wandung. Aehnlich waren die Erscheinungen in verdünnter Wasserglaslösung von 1,09—1,04.

Aus Krystallen von  $MnSO_4$  entwickelt sich in Wasserglaslösung von 1,177 eine fleischfarbene Masse, aus der hohle weissliche Fäden von 0,1—0,01 mm Durchmesser aufsteigen, mit Anschwellungen und convexen Querwänden in der Nähe der geschlossenen Enden (Fig. 32). Aus  $MnCl_2$  bildeten sich dicke weissliche Fäden mit unregelmässig verteilten seitlichen Anschwellungen. In den übereinander geschichteten Wasserglaslösungen vom specifischen Gewicht 1,009—1,001 steigen aus einem Krystallstückchen von  $MnCl_2$  viele dünne fleischfarbene und verzweigte Röhren empor, mit langgestreckten Anschwellungen und Einschnürungen (Fig. 33). Einzelne dieser Fäden endeten oben unter der Flüssigkeitsoberfläche in aneinander gereihten kugelförmigen Blasen oder in grosse kolbenähnliche Zellen von 3 mm Durchmesser und 5 mm Länge, die



Fig. 32.

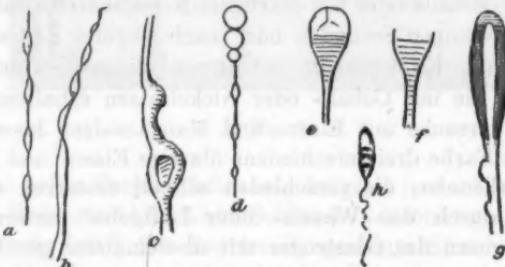


Fig. 33.

im oberen Teile halbkugelförmig und durchsichtig im unteren Teile undurchsichtig und weisslich oder fleischfarben waren, Anschwellungen und Einschnürungen und dicke, gallertartige Wände hatten (Fig. 33, *a*—*h*). Aehnliche Zellen entstehen bei der Einwirkung von Wasser auf Leimtannat, wie ich weiter unten zeigen werde. Im Innern der oberen Kuppe dieser Zellen waren bei Beleuchtung mit Sonnenlicht viele sehr kleine Bläschen zu sehen, die auf unsichtbaren

Schaumwänden mit Randwinkeln von  $120^{\circ}$  sich abgeschieden hatten und aus ölartiger Kieselsäure oder einem ölartigen Mangansilicat bestanden. An einer Stelle, wo vier Schaumkanten zusammenstießen, war eine tetraederförmige Schaumblase eingelagert. Nach mehreren Stunden erstarrten diese ölartigen durchsichtigen Schaumwände, und die festgewordene Kuppe platzte, indem die Zelle Wasser durch die noch flüssigen Teile der Zellwand aus der umgebenden Flüssigkeit aufnahm. Die Zelle bildete nun einen oben offenen Blütenkelch mit durchsichtigem Rande, dessen unterer Teil aus drei übereinander gelagerten dicken Schichten bestand, als ob drei verschiedene ölartige Silicate sich übereinander gelagert hätten und dann erstarrt wären.

Auch aus Stückchen von festem Chlorcalcium oder Salmiak entwickelten sich in übereinander geschichteten Wasserglaslösungen lange hohle Schlüsse von 0,04 mm Durchmesser und mehr, mit kugelförmigen Anschwellungen, deren braun-gelber Inhalt von weisslichen Schaummassen umhüllt war.

Alle diese Erscheinungen erklären sich ähnlich wie bei den Vegetationen in Lösungen von Ferrocyanalkalium (§ 27) durch die periodische Bildung von ölartigen Silicaten der betreffenden Metalle oder von ölartigem Kieselsäurehydrat, welche erst nach wenigen Secunden oder nach längerer Zeit erstarrten.

Die mit Kupfersalzen erhaltenen Silicate bildeten sich später als die mit Cobalt- oder Nickelsalzen erhaltenen.

Die Versuche mit Eisen- und Mangansalzen lassen direct durch die Farbe drei verschiedene ölartige Eisen- und Mangan-silicate erkennen, die verschieden schnell erstarrten und sich vielleicht durch den Wasser- oder Luftgehalt unterscheiden.

Im Innern des Glastroges mit übereinander geschichteten Wasserglaslösungen von 1,099, 1,045, 1,015 und 1,001, auf



Fig. 34.

dessen Boden Krystallstückchen der Chloride oder Sulfate von Cu, Co, Ni, Fe und Mn geworfen waren, zeigten sich nach 15 Minuten viele farblose, durchsichtige kolbenartige Tröpfchen von 0,8 mm Länge und 0,2 mm Durchmesser mit einem cylindrischen Hals (Fig. 34). Dieselben hatten nahezu die Gestalt eines Wassertropfens, der am unteren Ende eines hohlen Glasfadens hängt, und liessen drei übereinander gelagerte Schichten erkennen,

als ob drei sehr klebrige ölartige Flüssigkeiten — drei Kieselsäurehydrate mit verschiedenem Wasser- und Luftgehalt — übereinander gelagert wären. Bei Beleuchtung mit Sonnenlicht konnte man an diesen Tropfen eine Structur von concentrischen Schichten erkennen, als ob die Substanz in kurzen Zeiträumen nacheinander abgeschieden und erstarrt wäre. Eine ähnliche periodische Bildung und periodische Erstarrung habe ich früher bei Einwirkung von Wasser auf ölsaure Alkalien, bei den Damensteinformen der Myelinbildungen beobachtet.

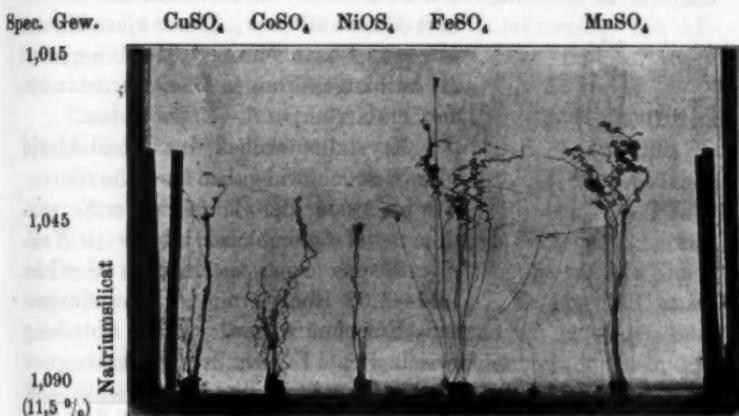


Fig. 35.

Diese hellen Tropfen fallen sehr langsam in der Wasserglaslösung zu Boden und bilden hier Schlüche von ölartiger Substanz (Kieselsäurehydrat?) mit Anschwellungen und Einschnürungen.

Fig. 35 (Photographie) gibt die Vegetationen, die sich aus Krystallstückchen der Sulfate von Kupfer, Cobalt, Nickel, Eisen und Mangan in übereinander geschichteten wässerigen Lösungen von Natronwasserglas mit den specifischen Gewichten 1,090, 1,045, 1,015 entwickelt hatten.

In wässerigen Lösungen von *Kalisilicat*, das nahezu die Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SiO}_3$  hatte, bildeten die Metallsalze ähnliche Vegetationen wie mit Natronsilicat.

In einem Glastrog von  $10 \times 10 \times 1$  cm wurden wässerige Lösungen von *Kalisilicat* vom specifischen Gewicht 1,04, 1,02,

1,01, 1,005 und 1 übereinander geschichtet, Stückchen fester Metallsalze eingeworfen und die Entwicklung der schlauchähnlichen Aeste beobachtet.

Kupferchlorid bildete in Kalisilicatlösung von 1,003 eine klare dickwandige, kugelförmige Blase;  $\text{FeCl}_3$  in Lösung von 1,04 kugelförmige orangefarbene Blasen, die in 0,3—0,5 Secunde erstarren. In verdünnteren Lösungen bildeten sich aus  $\text{FeCl}_3$  Röhren aus solchen Blasen mit einem orangefarbenen Kern, der Luftbläschen enthielt und von einem Mantel aus farbloser Gallerte in concentrischen Schichten von verschiedener Brechbarkeit umhüllt war. Dieser klare Mantel wurde in Lösungen von 1,01 dünner, und die halbkugelförmigen Blasen entstanden und erstarren in 1—2 Secunden.

Krystallstückchen von Cobaltchlorid oder Nickelchlorid gaben ähnliche röhrenförmige Aeste oder Bänder wie in Natronsilicat. Manganchlorid bildete in Kalisilicatlösung vom specifischen Gewicht 1,04—1,02 Röhren mit Anschwellungen und Einschnürungen. Eine Abteilung zwischen zwei Einschnürungen hatte etwa 0,5 mm Länge und bildete sich in 16—30 Secunden. In Kalisilicatlösung von 1,002 umhüllte eine Röhre von durchsichtiger Substanz (Kieselsäurehydrat) mit langen, durch Einschnürungen begrenzten Abteilungen eine Reihe aneinander hängender Tropfen oder Blasen von 0,25 mm oder kleinerem Durchmesser. In der klaren Wand der weiteren Röhren waren undurchsichtige Kugeln oder Rippen zu erkennen (Fig. 36).

Calciumchlorid bildete Röhren mit kaum erkennbaren Anschwellungen und aneinander hängenden Blasen oder Schaumwänden im Innern. In verdünnten Kalisilicatlösungen waren deutlich Einschnürungen und Anschwellungen zu erkennen, und in dem klaren Mantel an der Aussenseite der Röhren viele feine Schaumwände.

Kupfersulfat in Kalisilicatlösung von 1,04 bildete Schläuche mit flüssigen Wänden, die sich an die Glaswand anlegen



Fig. 36.

und ankleben, 0,1—0,2 mm Durchmesser haben, convexe Querwände, Schaumblasen in den Wandungen und zusammenhängende Kugeln oder kugelförmige Blasen im Innern zeigen. In Lösung von 1,02 zeigten die Schläuche Einschnürungen und Anschwellungen. Häufig enden die Röhren in einen erweiterten Kopf (Fig. 9, c, § 25). In noch verdünnteren Lösungen bilden die Schläuche aus  $\text{CuSO}_4$  gern schraubenförmige oder wellenförmige Windungen (vgl. § 23). In der obersten Lösung entsteht ein flockiges Schaumwerk.

Eisenvitriol bildet hohle Schläuche mit Einschnürungen und Anschwellungen von 0,2—0,4 mm Durchmesser, die Abteilungen von 0,8 mm Länge begrenzen, und mit farblosen Wänden, die eine graue Masse umhüllen.

Eine Abteilung der Schläuche aus Kupfer- und Eisenvitriol bildete sich in Kalisilicatlösung etwa in 30 Secunden aus.

Häufig wachsen in übereinander geschichteten Lösungen von Natron- oder Kalisilikat aus den Metallsalzen am Boden des Glastroges lange gerade Röhren oder Schläuche heraus, und erst in den oberen verdünnteren Lösungen tritt an ihnen das Bestreben hervor, sich zu krümmen, Kugelgestalt anzunehmen, Anschwellungen und Einschnürungen zu zeigen oder Schaumwände im Inneren und in der Schlauchwand zu bilden. Man kann daraus schliessen, dass die Oberflächenspannung der ölartigen Niederschläge von Metallsilicat oder Kieselsäurehydrat an der Grenzfläche mit Wasser oder verdünnter Wasserglaslösung grösser ist, als an der Grenzfläche mit concentrirter Wasserglaslösung.

§ 30. *Grösse der suspendirten Teilchen.* Während die Wasserglaslösung in den ersten Wochen nach Bildung der Metallsalzvegetationen vollkommen flüssig und klar erscheint, trübt sie sich nach längerer Zeit und erstarrt nach Ablauf mehrerer Monate zu einer trüben Gallerte. Es bilden sich allmäglich mehr Tröpfchen von Kieselsäurehydrat, aber von kleinerem Durchmesser als die oben beschriebenen von 0,2 mm.

Blickt man durch den Glastrog mit der trüben Wasserglaslösung auf eine Glühlampe mit *einem* Kohlenfaden, die in einer Entfernung  $E$  von 288 cm hinter dem Trog vor einem schwarzen Schirm aufgestellt ist, so erscheint die Lichtlinie von einer Aureole umgeben, wegen der Beugung des Lichtes

an den kleinen, in der Flüssigkeit schwebenden Teilchen. Nennt man  $\gamma$  den Beugungswinkel, welchen die von der Aureole und der Lichtlinie nach dem Auge gezogenen Geraden miteinander einschliessen,  $b$  den linearen Abstand der Aureole von der Lichtlinie (der Glühlampe) in Centimetern,  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes in Luft,  $2c$  die mittlere Dicke der suspendirten Kieselsäureteilchen, so ist

$$2c = \frac{\lambda}{\sin \gamma}, \quad \operatorname{tg} \gamma = \frac{b}{E},$$

oder angenähert

$$2c = \frac{1}{b} E = 0,000590 \text{ mm } \frac{288}{b}.$$

Die Länge von  $b$  wurde an einem neben der Lichtlinie aufgestellten Centimeter-Massstab abgelesen, während das Auge durch ein Goldglas und den Glastrog mit der trüben Flüssigkeit blickte. Das Goldglas liess Licht von der Wellenlänge  $\lambda = 0,000590 \text{ mm}$  hindurch.

Ich fand

$$\begin{array}{lll} \text{bei den Sulfaten} & b = 20 \text{ cm} & 2c = 0,0113 \text{ mm}, \\ \text{bei den Chloriden} & = 15 \text{ cm} & = 0,0085 \text{ mm}. \end{array}$$

Die mittlere Dicke  $2c$  der in der Flüssigkeit schwebenden Kieselsäureteilchen wurde also 0,011 oder 0,008 mm gefunden und kleiner als der Durchmesser der dünnsten Äste der Metallsalzvegetationen, die ich mit Mikroskop und Ocular-mikrometer gemessen hatte.

Bei anderen Versuchen fand ich beim Durchblicken durch den oberen Teil des Glastroges mit trüber Flüssigkeit die Breite der Aureole 40 cm, beim Durchblicken durch den unteren Teil 4 cm. Die mittlere Dicke der in der Flüssigkeit schwebenden Kieselsäureteilchen war also oben 0,004 mm, unten 0,04 mm.

In den einzelnen schmalen horizontalen Schichten (vgl. § 31) konnte ich keinen Unterschied in der Breite der Aureole oben und unten wahrnehmen.

§ 31. *Schichtenbildung in der Wasserglaslösung.* In dem Glastrog aus zusammengeschmolzenen Spiegelglasplatten von  $10 \times 10 \times 1 \text{ cm}$  mit übereinander geschichteten Natron-Wasser-

glaslösungen verschiedener Concentration waren 20 Tage nach Einwerfen der Sulfate von Cu, Co, Ni, Fe und Mn ausser den Vegetationen acht horizontale Schichten von weisslicher Trübung entstanden, die oben kleineren Abstand, wie unten hatten. Oben 2 mm, unten 4 mm. Die oberste Schicht lag 3 cm über dem Boden des Glastroges. Ueber ihr war die Flüssigkeit klar und durchsichtig. Nach 48 Tagen hatte sich im unteren Teile des Glastroges ein 1 cm hoher weisslicher Bodensatz abgesetzt. Darüber war eine weissliche Trübung mit sieben dunklen horizontalen Streifen sichtbar, die nach unten scharf begrenzt, nach oben verwaschen erschienen.

Wurde ein Teil dieses Bodensatzes in einem hohlen Glasfaden aufgesogen, der leer oder am unteren Ende 1 cm hoch mit wässriger Lösung von Ponceaurot gefüllt war, so liessen sich in der Flüssigkeit bei starker Vergrösserung und geeigneter Beleuchtung viele kugelförmige Blasen von 0,015 bis 0,15 mm Durchmesser erkennen oder sechsseitige Platten mit Winkeln von 120°. In der Oberfläche der Platten zeigten sich kreisförmige Schaumkanten mit runden Linsen, und in der Wand der kugelförmigen Blasen lagen auf Kreisbögen verteilt, dunkle Pünktchen, die das Mikroskop nicht weiter aufzulösen vermochte.

Die Flüssigkeit aus höheren Schichten der trüben Flüssigkeit desselben Glastroges zeigte, in einen Glasfaden aufgesogen, weniger Brocken und kleinere Kugeln von 0,001 bis 0,002 mm Durchmesser.

Der weisse Bodensatz besteht also aus Schaumwänden und Blasen von einer ölartigen Flüssigkeit, welche bei den sechsseitigen Platten schon erstarrt ist. Die Hülle der Blasen würde noch flüssig sein, wenn man ein Zusammenfliessen zweier Blasen beobachten könnte. Dies ist mir aber bisher nicht gelungen. Freilich könnte auch eine Haut fremder Flüssigkeit auf der Blasenoberfläche das Zusammenfliessen hindern.

Nach dem Einwerfen der Metallchloride in einen Glastrog mit ähnlichen übereinander geschichteten Wasserglaslösungen bildeten sich erst nach 48 Tagen fünf weissliche horizontale Schichten, die oben kleineren Abstand wie unten hatten. Die Schichten erschienen also später als bei den Metallsulfaten.

Bei Belichtung mit Sonnenlicht hoben sich die übereinander liegenden Schichten, mochten sie aus Sulfaten oder

Chloriden entstanden sein, an den belichteten Stellen und sanken nach Aufhören der Belichtung in die frühere Lage zurück. Im Brennpunkt einer Glaslinse von 10 cm Durchmesser betrug die Hebung 5 mm und mehr.

Aehnliche horizontale Schichten bildeten sich, wenn der ganze Glastrog mit Wasserglaslösung vom specifischen Gewicht 1,045 gefüllt war, etwa 35 Tage nach Einwerfen der Krystalle von Sulfaten, etwas später nach dem Einwerfen der Krystalle von den Chloriden.

Die horizontalen Schichten führen von Kieselsäureteilchen her, die sehr langsam in der umgebenden Flüssigkeit fallen und sich unter dem Einfluss der horizontalen Grenzflächen der übereinander geschichteten Wasserglaslösungen und des horizontalen Bodens des Glastroges in horizontalen Schichten ansammeln. Hat der Glastrog einen unregelmässigen Boden oder elektrolysiert man die in dem Glastrog enthaltene Flüssigkeit, so bilden sich die horizontalen Schichten nicht aus.

Die Hebung der horizontalen Schichten beim Belichten und die Senkung beim Beschatten röhrt wahrscheinlich von unsichtbaren Luftteilchen her, die aus der absorbierten Luft an der Grenzfläche von ölartiger Kieselsäure *A* und wässriger Flüssigkeit *B* sich abgeschieden haben, in unmerklich dicken Schichten oder Blasen an der Oberfläche der Kieselsäuretropfen haften, beim Belichten erwärmt und ausgedehnt werden, dadurch in die Höhe steigen und in bestimmter Höhe schwelen bleiben, ähnlich wie ein Cartesianischer Taucher für einen bestimmten Druck in bestimmter Höhe schwelen bleibt. Ich werde auf diese Anordnung in horizontalen Schichten bei Teilchen, die in einer Flüssigkeit langsam fallen, an einer anderen Stelle zurückkommen.

§ 32. Die ölartigen Niederschläge von Silicaten kann man auch mit der Röhrchenmethode nachweisen (§ 25). Zwei Glasmehrchen von 8 mm Länge und 0,5 mm Durchmesser wurden mit Wasserglaslösung vom specifischen Gewicht 1,005 gefüllt, nebeneinander auf einen Objectträger unter ein Deckglas gelegt und ein Tropfen  $\text{CuSO}_4$ -Lösung vom specifischen Gewicht 1,015 unter das Deckglas gebracht. Die  $\text{CuSO}_4$ -Lösung strömte von beiden Seiten in das Glasmehrchen ein und man beobachtete die periodische Abscheidung kugelförmiger Schichten von öl-

artigem Kupfersilicat, das sich an der Grenze beider Flüssigkeiten bildete (Fig. 37, a).

War das Glasrörchen mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gefüllt und die Wasserglaslösung ausserhalb des Röhrchens unter dem Deckglas, so verdrängte die letztere Lösung die erstere von der Glaswand und es bildete sich ein hohler Schlauch von ölartigem Kupfersilicat mit Einschnürungen (Fig. 37, b).

Aehnliche kugelige Querwände wurden beobachtet, wenn die Glasrörchen mit  $\text{FeCl}_3$ -Lösung vom specifischen Gewicht 1,008 unter einem Deckglas mit Wasserglaslösung vom specifischen Gewicht 1,005 in Berührung gebracht wurden.

§ 33. *Oelartige Kieselsäure aus Natronsilicat.* Bringt man statt der Chloride oder Sulfate von Metallen verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure mit Wasserglaslösung in Berührung, so bildet sich nicht ein Metallsilicat, sondern ein Kieselsäurehydrat, das auch als ölartige Flüssigkeit periodisch in kürzeren oder längeren Zwischenräumen ausgeschieden wird, aber viel langsamer erstarrt als jene Silicate.

Da diese abgeschiedene Kieselsäure durchsichtig und farblos ist, so lassen sich die ölartigen Niederschläge bei ihr viel schwerer wahrnehmen, als bei jenen gefärbten Silikaten des § 29.

In einem Glastrog aus zusammengeschmolzenen Spiegelglasplatten von  $10 \times 10 \times 1 \text{ cm}$  wurden Wasserglaslösungen verschiedener Concentration vom specifischen Gewicht 1,177, 1,089, 1,044, 1,022, 1 übereinander geschichtet. Mit einer Holzklammer wurde am oberen Teile des Glastroges eine Glasconsole befestigt und auf diese ein kleines Becherglas mit einem heberförmigen Glasfaden gestellt, der bis zum Boden des Glastroges herabreichte und unten aufwärts gebogen war (vgl. Fig. 17, § 26). Das Becherglas und das Heberrohr waren vor dem Aufsetzen auf die Glasconsole mit verdünnter Salzsäure gefüllt, die durch ein Gemisch von Methylenblau und Wasserblau gefärbt war. Die leichtere Salzsäure stieg aus der Hebermündung in der Wasserglaslösung von 1,089 empor und bildete eine Reihe von aneinander



Fig. 37.

hängenden blauen Blasen, die von einer birnförmigen hellblauen oder farblosen Masse umhüllt waren. Die blauen Blasen waren oben zugespitzt oder bildeten eine conische Röhre mit kugelförmigen Erweiterungen und Scheidewänden (Fig. 38). Häufig lagen noch dicke hellblaue und grüne Massen zwischen dem blauen Kern und der Hülle, die aus übereinander gelagerten hellbraunen und farblosen Schichten bestand.

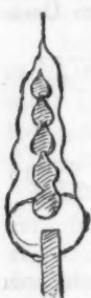


Fig. 38.

Zuweilen lösten sich einzelne Zellen von der Hebermündung, sanken zu Boden und zerfielen in cylindrische Brocken mit verschieden gefärbten Schichten, die in der Wasserglaslösung von 1,177 zuerst aufquollen und sich zusammenrollten, dann kleiner wurden, dabei ihre Farbe veränderten und schliesslich farblos wurden. Ich beobachtete nacheinander folgende Farben, von der concaven nach der convexen Seite gerechnet:

	dunkelblau	hellblau	braun	dunkelbraun,
später:	blau	braun	farblos,	
noch später:	gelblich	braun	farblos,	
schliesslich:			farblos.	

Das Aufrollen der cylindrischen Brocken beweist, dass die äussere convexe Schicht schneller länger wurde, als die innere concave Schicht, und dass beide aus verschiedener Substanz, verschiedenem Kieselsäurehydrat bestanden. Nach der Analogie mit ähnlichen Erscheinungen bei Leimtannat ist anzunehmen, dass die Gallerte aus geschlossenen Schaumzellen bestand, deren Volumen durch Diffusion von Wasser nach dem Innern der Zellen zunahm; auf der convexen Aussenseite schneller als in der Mitte.

Wurde nach der Entstehung der einzelnen Zellen das Becherglas mit Heber und Salzsäure entfernt, so quollen in der Wasserglaslösung die birnförmigen Zellen langsam auf. Zuweilen wurde die Kuppe der Zellwand durchbrochen, der Zellinhalt mit Körnchen stieg als cylindrischer Flüssigkeitsstrahl in der Wasserglaslösung auf, an seiner Aussenwand entstand eine zuerst unsichtbare cylindrische Röhre, ein Hindernis für die Körnchenströmung. Diese Röhre von öltartigem Kieselsäurehydrat bildete Anschwellungen und Ein-

schnürungen und zerfiel in eine Reihe kugelförmiger Blasen oder Schaumwände mit Winkeln von  $120^\circ$ . Manchmal beobachtete ich ein Zusammenfliessen einzelner Blasen.

Die birnförmigen Zellen quellen langsam in der Wasserglaslösung auf. Die braune und violette Färbung der Hülle verschwindet, das Innere färbt sich tiefblau und auch in der Hülle treten blaue Streifen oder Schichten auf. Die Farbe rückt gleichsam aus dem Kern nach aussen. Dabei treten aus der Oberfläche der birnförmigen Hülle dünne farblose Schläuche hervor mit abgerundeter Spitze, Anschwellungen, convexen Rippen oder Querwänden von ähnlicher Gestalt wie bei den strauchartigen Metallsilicaten des § 29. Figg. 39—41



Fig. 39.



Fig. 40.



Fig. 41.

geben die verschiedene Gestalt einer solchen Zelle an drei aufeinander folgenden Tagen.

Nach 24 Stunden zeigten sich in dem Glastrog 26 horizontale blaue Schichten mit einem mittleren Abstand von 2 mm, die durch klare Zwischenräume voneinander getrennt waren. An der Stelle, wo der Salzsäurestrom vor 24 Stunden aufgestiegen war, erschienen die Schichten etwas gehoben. Diese Schichten sind ähnlich den bei den Metallsilicaten ohne Farbstoff beobachteten, und habe sich wie dort gebildet, aber in weit kürzerer Zeit.

3,5 proc. Wasserglaslösung gab in einem Probirrohr nach Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure mit Methylenblau eine gallertartige Masse, die oben blau, darunter grün, darunter violett und ganz unten farblos war. Die verschieden gefärbten Teile waren durch horizontale Flächen voneinander getrennt

und folgten aufeinander, wie bei den eben beschriebenen birnförmigen Zellen.

In der Gallerte waren bei Beleuchtung mit Sonnenlicht und starker Vergrösserung lichte Pünktchen (Luftblasen) zu erkennen, die auf Kreisbogen oder Kreisen von 0,08—0,15 mm verteilt waren oder auf Schaumwänden mit Randwinkeln von 120° lagen. Aehnliche auf Kreisbogen oder Kreisen verteilte Pünktchen zeigte Kieselsäuregallerte, die ohne Farbstoff aus Natrium-Wasserglas mit Salzsäure erhalten war.

7 proc. Wasserglaslösung wurde mit Ponceaurot gefärbt, in einem Glastrog mit verdünnter Salzsäure versetzt; ein Teil der Flüssigkeit in einem Uhrglas-Objectträger unter einem Deckglas, ein anderer Teil in dem Glastrog selbst mikroskopisch untersucht. Es bildeten sich zahlreiche klare Kugeln mit scharfem Rand, kugelförmige zusammengebackene Blasen von 0,08—0,12 mm Durchmesser und Schaumwände mit Randwinkeln von 120°, und mit kleineren Blasen in den Schaumkanten. Die Wände der Blasen waren mit vielen runden Oellinsen, wie mit Pockennarben, besetzt. Zum Teil schieden sich Massen von grösserer Brechbarkeit wie die umgebende Flüssigkeit in Form von Ellipsoiden oder kolbenartigen Zellen ab (wie in dem Glastrog mit Sulfaten und Chloriden, § 29), die dann ganz allmählich Kugelform annahmen oder zusammenhängende kugelförmige Blasen bildeten, also aus sehr klebriger ölartiger Flüssigkeit bestanden. Nach und nach zeigten sich in vielen Blasen an der höchsten Stelle kleine Luftblasen von 0,015—0,045 mm Durchmesser mit lebhafter Brown'scher Molecularbewegung. Ein Zeichen, dass an der Oberfläche dieser Luftblasen fortwährend eine Flüssigkeit mit kleinerer Spannung der freien Oberfläche entstand und sich ausbreitete. Nach 1 Stunde waren auch grössere kugelförmige Luftblasen sichtbar, die von einer dicken Hülle gallertartiger Substanz umgeben waren. Diese Hülle hatte grösseren Brechungs-exponenten als die umgebende Flüssigkeit und erschien bei scharfer Einstellung des Mikroskopes innen und aussen von zwei hellen Kreisen begrenzt. Die Hülle war also aus einer Hohlkugel von ölartiger Kieselsäure entstanden, die auf der äusseren und inneren Fläche mit einer dünnen Schicht anderer Flüssigkeit bekleidet war. Die Wand dieser Hohlkugel zeigte

zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen keine Spur von Doppelbrechung. Nach einiger Zeit waren in dieser Wand kugelige Flächen, Körnchen und Schaummassen zu bemerken. Die Körnchen bestanden zum Teil aus zwei oder drei zusammengebackenen Kügelchen, die Brown'sche Molecularbewegung zeigten.

Nach einigen Stunden hatten die unter dem Deckglas angesammelten Luftblasen eine runzlige Oberfläche, waren plattgedrückt und also mit einer dünnen Haut fester Substanz bekleidet.

Die Flüssigkeit in dem 3 cm hohen Glastrog wurde mit Wasser und einem Tropfen Salzsäure verdünnt. Blickte man durch die 5 mm dicke Flüssigkeitsschicht auf eine Glühlampe mit einem verticalen Kohlenfaden, so erschien durch den oberen Teil der Flüssigkeit die Lichtlinie klar, durch den unteren Teil mit einer Aureole umgeben. Es hatten sich also unten in der Flüssigkeit kleine Teilchen abgeschiedener Kieselsäure angesammelt.

Lässt man die mit Ponceaurot und Salzsäure versetzte Wasserglaslösung in einem Uhrglas-Objectträger eintrocknen, so zeigt dieselbe grosse und kleine kugelige Schaummassen, in deren Wänden dunkelrote Linsen von 0,01—0,02 mm Durchmesser verteilt sind.

§ 34. *Uebersicht der Resultate. Die Niederschlagmembranen sind keine halbdurchlässigen Membranen im Sinne der Theorie des osmotischen Druckes.* Die in wässerigen Lösungen von Ferrocyankalium mit den Sulfaten oder Chloriden von Kupfer, Cobalt, Nickel oder Eisen erhaltenen chemischen Verbindungen bilden, wie aus den §§ 25—29 beschriebenen Versuchen hervorgeht, übersättigte Lösungen, aus denen sie sich in kurzen Zwischenzeiten oder periodisch als flüssiger ölariger Niederschlag abscheiden und später erstarrten.

Der flüssige Zustand dauert 1—2 Secunden bei den Niederschlägen mit Eisen- oder Nickelchlorid; 15 Secunden bei den Niederschlägen mit Cobaltchlorid; 1—30 Secunden bei den Niederschlägen mit Kupfersulfat.

Bei dem Erstarren giebt der flüssige Niederschlag Wasser, vielleicht auch kleine Mengen der membranbildenden Salze, an die Umgebung ab, da er dabei undurchsichtiger und specifisch schwerer wird.

Während des flüssigen Zustandes bildet der Niederschlag infolge der Oberflächenspannung an der Grenze mit der umgebenden Flüssigkeit Blasen oder Schaumzellen. Die durch die Oberflächenspannung geforderte Gleichgewichtslage nimmt der flüssige Niederschlag wegen seiner Viscosität nur allmählich an, und er kann erstarren, ehe er den Gleichgewichtszustand erreicht hat.

Der Gleichgewichtszustand wird um so schneller eintreten, je grösser die Oberflächenspannung und je kleiner die Viscosität des flüssigen Niederschlages ist. Die Bildung von Schläuchen oder Röhren ohne merkliche Anschwellung deutet also auf kleine Oberflächenspannung und grosse Viscosität des flüssigen Niederschlages, der an der Oberfläche eines Strahles von Salzlösung entsteht, die in die andere Salzlösung einfließt.

Je nachdem sich frisch gebildete flüssige Schaumwände an ältere flüssige, an schon fest gewordene oder an noch im Erstarren begriffene Schaumwände ansetzen, kann der Randwinkel, unter dem sie gegen die älteren Schaumwände geneigt sind,  $120^\circ$ ,  $90^\circ$  oder ein Winkel zwischen  $120^\circ$  und  $90^\circ$  sein. Alle diese Winkel kommen bei den Schaumzellen der §§ 25—29 vor. Röhrenförmige Zellen mit normalen Querwänden sind besonders häufig. Ein Beweis, dass neue flüssige Querwände sich an schon erstarrte röhrenförmige Wände angesetzt haben.

Diese Bemerkungen gelten jedoch nur, so lange gleichwertige Schaumwände entstehen von gleicher Oberflächenspannung, welche gleiche Zusammensetzung haben und eine Dicke, grösser als die doppelte Wirkungsweite der Molecularkräfte. Bei geringerer Dicke muss die Oberflächenspannung mit abnehmender Dicke abnehmen, und es können dann sehr spitze Randwinkel auftreten.

Dass in der That, besonders bei verdünnten Salzlösungen, die Oberflächenspannung der dünnen flüssigen Niederschlagmembran mit der Dicke zunimmt, folgt aus der Schraubenform der Röhren, die auf der Seite der dickeren Haut mit grösserer Oberflächenspannung concav werden.

Kommt später die dünne Schaumwand oder Haut von flüssigem oder erstarrtem Niederschlag wieder mit übersättigter

Lösung der chemischen Verbindung in Berührung, so wird aus letzterer durch Contactwirkung wieder flüssiger und fester Niederschlag abgeschieden und die dünne Haut verdickt, wie man an den Zellwänden zuweilen wahrnehmen kann.

Sehr kleine Mengen fremder Substanz ändern die Viscosität des ölartigen Niederschlages, die Erstarrungsgeschwindigkeit und die Anordnung des Netzwerkes von Schaumwänden, welche die erstarrte Niederschlagmembran bilden.

Aehnliche flüssige Niederschläge, feste Niederschlagmembranen, Vegetationen und Zellen erhält man in Lösungen von Natrium- oder Kaliumsilicat mit den Sulfaten und Chloriden von Kupfer, Cobalt, Nickel, Eisen, Mangan, mit Calciumchlorid und Salmiak, mit Schwefelsäure oder Salzsäure.

Bei Natriumsilicat blieb der Niederschlag flüssig 0,3 bis 0,5 Secunden mit Eisenchlorid, 15—20 Secunden mit Manganchlorid, 30 Secunden mit Kupfersulfat, 120 Secunden mit Cobaltsulfat. Mit Salzsäure kann der Niederschlag von Kiesel säurehydrat Monate lang flüssig bleiben.

Die festen Niederschlagmembranen oder Zellwände wachsen nicht durch Intussusception. So lange eine Schaumwand oder Zellwand flüssig ist, kann sie sich ausdehnen und wird nicht brechen oder reissen, wenn der Zellinhalt durch zuströmende Flüssigkeit oder mit Diffusion eindringendes Wasser sein Volumen vergrössert. Dagegen kann die erstarrte Zellwand brechen oder reissen, und durch die Risse können Lösungen von Salzen, Zucker etc. hindurchgehen.

Zusammen gepresste offene Schaumzellen, mit dünnen erstarrten und gebrochenen Wänden, werden vielleicht unter besonderen Umständen wie ein Ventil wirken können. Dann kann sich an der Oberfläche dieser festen Wände der offenen Schaumzellen noch Salz- oder Zuckerlösung in unmerklich dünnen Schichten bewegen und „mit Diffusion längs der festen Wand“ zu Wasser oder zu anderer Flüssigkeit hinwandern.

Es ist aber nicht abzusehen, wie eine solche feste Niederschlagmembran aus Ferrocyan kupfer oder Berliner Blau eine „halbdurchlässige Membran“ bilden kann, die dem Wasser allein oder auch nur vorzugsweise den Durchgang gestattet und das Salz oder den Zucker zurückhält.

Ich muss dies ausdrücklich hervorheben, da Pfeffer<sup>1)</sup> bei seinen Versuchen über Diffusion Zuckerlösung und Wasser durch diese Niederschlagmembran getrennt hat und diese Versuche häufig angeführt werden als ein klassisches Beispiel für die Diffusion durch eine halbdurchlässige Membran und als ein Beweis für die von van't Hoff<sup>2)</sup> aufgestellte Theorie des osmotischen Druckes.

Im Folgenden werde ich zeigen, dass andere Niederschlagmembranen ähnliche Eigenschaften haben, wie die Membranen aus Niederschlägen mit Ferrocyan-Kalium- oder Wasserglaslösungen. Ich bestreite, dass eine halb durchlässige Membran existiert. Damit fällt aber auch der osmotische Druck, dessen Theorie die Existenz einer halbdurchlässigen Membran voraussetzt.

---

1) W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. 8°. Leipzig 1877.

2) van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 481. 1887.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

(Eingegangen 18. Januar 1902.)

10. *Ueber den Gleichgewichtszustand eines schweren Gases;*  
*von Felix M. Exner.*

In seiner Gastheorie hat L. Boltzmann den Beweis erbracht, dass ein Gas auch unter dem Einfluss der Schwerkraft bei constantem Energieinhalt nur dann im Gleichgewichte ist, wenn es überall dieselbe Temperatur hat. Dieses Gesetz ist von A. Schmidt auf Grund von Ueberlegungen, die in den „Beiträgen zur Geophysik“<sup>1)</sup> zu finden sind, bestritten worden. Zweck der vorliegenden Zeilen ist es, das von Boltzmann aus den Voraussetzungen der Gastheorie abgeleitete Resultat nun auch aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie zu folgern.

Bezeichnet  $p$  den Druck,  $\varrho$  die Dichte,  $T$  die absolute Temperatur eines idealen Gases, welches sich in einem nach oben offenen unendlichen Cylinder unter dem Einfluss der Schwerkraft befindet, ist ferner  $h$  die Höhe eines Querschnittes des Cylinders über dem Boden (der Querschnitt sei 1), habe das Gas schliesslich einen bestimmten constanten Energiegehalt  $E$ , wobei die Cylinderwände keinen Einfluss auf daselbe haben sollen, so ist die Entropie  $S$  der ganzen Gassäule folgendermaassen gegeben:

$$S = \int_0^{\infty} (B + c_v \log T - A R \log \varrho) \varrho dh .$$

Hier ist  $B$  eine Constante,  $c_v$  die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen,  $R$  seine Gasconstante und  $A$  das Wärmeäquivalent der Arbeit;  $\varrho$  und  $T$  sind Functionen von  $h$ , die sich daraus bestimmen lassen müssen, dass  $S$  unter den

1) A. Schmidt, Beiträge zur Geophysik 4. 1. Heft 1899.

gegebenen Bedingungen ein Maximum werde. Diese sind:  
1. die Constanze der Masse

$$M = \int_0^{\infty} \varrho \, dh,$$

2. die Constanze der Energie:

$$E = \int_0^{\infty} (\varrho g h + c_p \varrho T) dh$$

( $g$  ist die Beschleunigung der Schwere,  $c_p = c_v + AR$ ), 3. das Gesetz für die Abnahme des Luftdruckes mit der Höhe  $dp = -\varrho g dh$ ; endlich ist  $p = \varrho RT$  angenommen. Wird mit  $y_1$  und  $y_2$  das unbestimmte Integral der Masse und Energie bezeichnet, also  $y_1 = \int \varrho dh$ ,  $y_2 = \int (\varrho g h + c_p \varrho T) dh$ , bedeuten ferner  $\varrho'$ ,  $T'$ ,  $y'_1$ ,  $y'_2$  die Ableitungen von  $\varrho$ ,  $T$ ,  $y_1$ ,  $y_2$  nach  $h$ , so ist die Bedingung<sup>1)</sup>, dass die Entropie  $S$  unter den Voraussetzungen 1. 2. und 3. ein Maximum werde, das Gas sich also im Gleichgewichte befindet, die folgende: Es muss die Function

$$\begin{aligned} F_1 &= (B + c_v \log T - AR \log \varrho) \varrho + \lambda_1 \left( \varrho T' + T \varrho' + \frac{\varrho g}{R} \right) \\ &\quad + \lambda_2 (y'_1 - \varrho) + \lambda_3 [y'_2 - (g h + c_p T) \varrho] \end{aligned}$$

die folgenden Gleichungen erfüllen:

$$\frac{\partial F_1}{\partial \varrho} - \frac{d}{dh} \left[ \frac{\partial F_1}{\partial \varrho'} \right] = 0, \quad \frac{\partial F_1}{\partial T} - \frac{d}{dh} \left[ \frac{\partial F_1}{\partial T'} \right] = 0,$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial y_1} - \frac{d}{dh} \left[ \frac{\partial F_1}{\partial y'_1} \right] = 0, \quad \frac{\partial F_1}{\partial y_2} - \frac{d}{dh} \left[ \frac{\partial F_1}{\partial y'_2} \right] = 0.$$

$\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  sind zunächst noch unbekannte Functionen, die sich mit  $\varrho$  und  $T$  zusammen aus den obenstehenden vier und den gegebenen Bedingungsgleichungen bestimmen lassen müssen.

Diese vier Gleichungen ergeben sich aus der Nullsetzung der Variation bei Anwendung der Lagrange'schen Multipli-

1) Vgl. Variationsrechnung von Ernst Pascal, deutsche Ausgabe von A. Schepp, Leipzig 1899.

catorienmethode. Setzt man  $F_1$  in dieselben ein, so entstehen folgende Beziehungen ( $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$  sind Constante):

$$C_1 + c_v \log T - A R \log \varrho + \lambda_1 \frac{g}{R} - \lambda_3 (g h + c_p T) - \lambda_1' T = 0,$$

$$\frac{c_v}{T} - \lambda_3 c_p - \lambda_1' = 0,$$

$$\lambda_3 = C_3,$$

$$\lambda_3 = C_3.$$

Durch Elimination von  $\lambda_1'$  aus der ersten Gleichung mit Hülfe der zweiten, Differentiation derselben und abermaliger Elimination von  $\lambda_1'$  ergibt sich schliesslich folgende Beziehung:

$$\frac{d T}{d h} + \frac{g}{R} - \nu T = 0,$$

wo

$$\nu = \frac{g \lambda_3}{c_p} \left( 1 + \frac{c_p}{R} \right)$$

gesetzt wurde. Das Integral derselben ist

$$T = \frac{g}{R \nu} + x e^{\nu h},$$

wo  $x$  eine Constante ist, die durch die Bedingung, dass für  $h = 0$   $T = T_0$  sei, bestimmt werden kann; es folgt so:

$$T = \left( T_0 - \frac{g}{R \nu} \right) e^{\nu h} + \frac{g}{R \nu}.$$

Aus der Bedingungsgleichung

$$\varrho T' + T \varrho' = - \frac{g g}{R}$$

(der Gleichung für die Abnahme des Druckes mit der Höhe), folgt mittels des Wertes von  $T$  und  $T'$ :  $\nu \varrho + \varrho' = 0$  oder  $\varrho = \varrho_0 e^{-\nu h}$ , wenn  $\varrho = \varrho_0$  für  $h = 0$ . Da nun

$$M = \frac{\varrho_0}{g} = \frac{\varrho_0 R T_0}{g} = \int_0^{\infty} \varrho dh$$

ist, so ergiebt sich

$$\nu = \frac{g}{R T_0}$$

und folglich

$$T = \frac{g}{R \nu} = T_0,$$

was zu beweisen war. Will man die Rechnung für eine endliche Höhe  $H$  durchführen, so hat man noch die Bedingung constanten Volumens zu berücksichtigen.

Es lässt sich also auch aus den thermodynamischen Gleichungen das Gesetz ableiten, dass für den Gleichgewichtszustand eines schweren Gases bei constanter Energie die Temperatur überall dieselbe sein muss. Es sei noch hinzugefügt, dass man auf ganz analoge Weise bei Hinweglassung der Bedingung constanter Energie für das Minimum der Entropie die Temperaturabnahme mit der Höhe =  $R/g$  erhält, was für Luft auf 100 m  $3,4^{\circ}$  ausmacht; es ist dies der bekannte Fall labilen Gleichgewichtes, bei dem die Dichte infolge der starken Temperaturabnahme mit der Höhe constant bleibt; derselbe bildet die Grenze für das impulsive Emporsteigen der unteren Luftsichten.

(Eingegangen 25. Januar 1902.)

11. Zur Elektronentheorie der Metalle;  
von P. Drude.

Berichtigung.

Hr. Prof. Edwin H. Hall in Cambridge, Mass., hat mich freundlichst darauf aufmerksam gemacht, dass ich einen Vorzeichenfehler in meiner Arbeit<sup>1)</sup> über die Elektronentheorie der Metalle bei der Berechnung des Thomsoneffectes gemacht habe. Es sei  $\mathfrak{N}_1$ ,  $\mathfrak{N}_2$  die Anzahl der frei beweglichen Elektronen im  $\text{cm}^3$ ,  $e_1$ ,  $e_2$  die Ladung je eines Elektrons,  $v_1$ ,  $v_2$  die Beweglichkeit der Elektronen,  $T$  die absolute Temperatur,  $\alpha$  die l. c. p. 572 definirte universelle Constante. Es möge  $T$  nach der  $x$ -Axe wachsen und auch  $\mathfrak{N}_1$ ,  $\mathfrak{N}_2$  soll von  $T$ , d. h. von  $x$  abhängen. Ich habe dann l. c. p. 581, Formel (31), berechnet, dass ein ungleich temperirter, nicht von einem elektrischen Strome durchflossener Metallstab sich infolge des Temperaturgefälles zu einer Potentialdifferenz ladet, welche die elektrische Kraft ergiebt:

$$(31) \quad X = \frac{1}{2} \alpha T \frac{e_1 v_1 \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial x} + e_2 v_2 \frac{\partial \mathfrak{N}_2}{\partial x}}{e_1^2 v_1 \mathfrak{N}_1 + e_2^2 v_2 \mathfrak{N}_2}.$$

Diese Potentialdifferenz entsteht durch das Diffusionsbestreben der Elektronen, da ihre Anzahl im  $\text{cm}^3$  an beiden Stabenden infolge der Temperaturdifferenz verschieden ist.

Auf p. 584 betrachte ich nun den Fall, dass der Stab von einem elektrischen Strome  $i$  nach der positiven  $x$ -Richtung, d. h. dem Temperaturgefälle entgegen, durchflossen wird und sage, dass dieser Strom die durch (31) bestimmte thermoelektrische Gegenkraft zu überwinden hätte. Ich habe dieses  $X$  als Gegenkraft aufgefasst, weil trotz der Wirkung einer elektrischen Kraft  $X$  die Stromstärke  $i=0$  ist, wenn  $X$  allein vorhanden ist. Das ist aber ein Fehlschluss, denn wenn kein Strom im Metall fliest, so besteht trotzdem der Wert (31) der elektrischen Kraft nach der positiven  $x$ -Axe; die durch  $X$

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 585. 1900.

hervorgerufene Elektronenströmung wird compensirt durch den entgegen gerichteten Diffusionsstrom oder vielmehr regulirt in der Weise, dass gleichviel + und - Elektricität durch irgend einen Querschnitt fliesst. Wenn nun eine äussere Potentialdifferenz  $X_a$  an den Metallstab der Länge 1 angelegt wird, so ist die eintretende Stromstärke allerdings wegen des entgegenstehenden Diffusionsstromes kleiner, als ohne denselben, nämlich nur

$$i = \frac{X_a - X}{w},$$

anstatt

$$i = \frac{X_a}{w},$$

falls  $w$  der Widerstand des Metallstabes ist. Die durch den Strom im Metall frei werdende Wärme muss aber trotzdem proportional sein zu  $i$  und der ganzen Potentialdifferenz, welche an den Stabenden besteht, d. h. zu

$$i \cdot X_a = i^2 w + i X,$$

d. h. die entwickelte Wärme ist grösser als nach dem Joule'schen Gesetze.<sup>1)</sup> Die in (31) berechnete Grösse  $X$  ist also als positive treibende Kraft für den Strom  $i$  aufzufassen, sodass meine Formel (41) für den einen Teil der Thomsonwärme anstatt mit negativem Vorzeichen zu schreiben ist:

$$dQ = + i dt \frac{1}{2} \alpha T dx \frac{e_1 v_1 \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial x}}{e_1^2 v_1 \mathfrak{N}_1} + \dots$$

der zweite Teil der Thomsonwärme, der von der durch den Strom  $i$  bewirkten Modification des Wärmeflusses herrührt, bleibt so bestehen, wie ich ihn l. c. berechnet habe.

Infolge dieser Berichtigung ist in den Formeln (42), (43), (44), (46) und (47) vor das erste Glied der Klammerausdrücke das negative Vorzeichen einzufügen und die Formel (50) für die Thomsonwärme wird:

$$(50) \quad Q = i dT \frac{\alpha}{e} \left\{ - \frac{1}{2} T \frac{\partial \log \mathfrak{N}_1}{\partial T} + \frac{\sigma_1 - \sigma_2 (1 - \frac{1}{2} \varphi)}{\sigma_1 + \sigma_2} \right\},$$

die Formel für die specifische Wärme  $\varrho$  der Elektricität:

$$(51) \quad \varrho = \frac{\alpha}{e} \left\{ - \frac{1}{2} T \frac{\partial \log \mathfrak{N}_1}{\partial T} + \frac{\sigma_1 - \sigma_2 (1 - \frac{1}{2} \varphi)}{\sigma_1 + \sigma_2} \right\}.$$

1) Dieses deckt sich etwa mit den brieflichen Mitteilungen, die ich Hrn. Hall verdanke.

Dabei ist gesetzt:

$$(39) \quad \varphi = T \frac{\partial \log \mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2}{\partial T},$$

$$(37) \quad \sigma_1 = e^2 v_1 \mathfrak{N}_1, \quad \sigma_2 = e^2 v_2 \mathfrak{N}_2.$$

Die Formel (74) für die Differenz  $\varrho_a - \varrho_b$  der spezifischen Wärmeln der Elektricität in zwei Metallen  $a$  und  $b$  ist zu corrigen in

$$(74) \quad \varrho_a - \varrho_b = - \frac{1}{e} \frac{\alpha}{\epsilon} T \frac{\partial \log \mathfrak{N}^a / \mathfrak{N}^b}{\partial T} - \frac{\alpha}{\epsilon} (2 - \frac{1}{e} \varphi) (a b),$$

wobei  $(a b)$  eine Abkürzung ist für

$$(68) \quad (a b) = \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \right)_a - \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \right)_b.$$

Nennt man  $E$  die thermoelektrische Kraft zwischen den zwei Metallen  $a$  und  $b$ , so ist bei genügend kleiner Temperaturdifferenz  $\vartheta$  der Lötstellen zu setzen

$$(72) \quad E = \vartheta m + \frac{1}{2} \vartheta^2 n.$$

Mit Hülfe dieser Einführung des sogenannten zweiten thermoelektrischen Coeffizienten  $n$  schreibt sich dann (74) in der Form

$$(75) \quad \varrho_a - \varrho_b = - n T - (2 - \frac{1}{e} \varphi) \frac{\alpha}{\epsilon} (a b).$$

Dabei ist in (72)  $E$  positiv gerechnet, wenn der Thermstrom an der wärmeren Lötstelle von  $a$  nach  $b$  fliesst.

Die Thomson'sche Theorie der Thermoelectricität liefert

$$\varrho_a - \varrho_b = n T,$$

die Riecke'sche Elektronentheorie

$$\varrho_a - \varrho_b = - n T.$$

Jetzt gewinnt also meine Theorie eher Anschluss an die Riecke'sche, als an die Thomson'sche.

Die auf p. 598 gegebene Tabelle für  $(2 - \frac{1}{e} \varphi)(a b)$ , falls als Metall  $b$  Blei gewählt wird, berechnet sich nun nach Gleichung (75) in folgender Weise (es ist dabei für  $\alpha/\epsilon$  der aus der Schlussweise von Reinganum<sup>1)</sup> folgende Wert

1) M. Reinganum, Ann. d. Phys. 2. p. 398. 1900; P. Drude, Ann. d. Phys. 3. p. 379. 1900.

$(\alpha/e) = 4,27 \cdot 10^{-7}$  benutzt, anstatt des in meiner ersten Arbeit<sup>1)</sup> benutzten Wertes  $(\alpha/e) = 4,42 \cdot 10^{-7}$ :

Metall $a$	$(2 - \frac{1}{2} \varphi)(ab) b = \text{Blei}$
Cadmium	+ 0,0583
Zink	+ 0,0392
Silber	+ 0,0260
Kupfer	+ 0,0185
Blei	0,0
Zinn	+ 0,0116
Aluminium	+ 0,0084
Platin	+ 0,0004
Eisen	- 0,0704

Combinirt man diese Zahlen von  $(2 - \frac{1}{2} \varphi)(ab)$  mit den aus dem Peltiereffect und dem ersten thermoelektrischen Coeffizienten  $m$  sich ergebenden<sup>2)</sup> Zahlen von  $\frac{1}{2} \varphi(ab)$ , so ergeben sich folgende Werte von  $\frac{1}{2} \varphi$  aus den Beobachtungen an je einer Combination von zwei Metallen:

Metalle:	Cu—Ag	Cu—Fe	Cu—Pt	Cu—Zn	Cu—Cd
$\frac{1}{2} \varphi$	- 0,58	- 0,28	- 0,02	+ 0,27	0,00

Nach meiner Theorie soll  $\varphi$  eine universelle Function sein. Ihr Vorzeichen muss positiv sein nach der Abweichung der Metalle vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz, welche bei allen Metallen in einem Sinne stattfindet.<sup>3)</sup>

Dies Resultat wird nun durch die hier gegebene Berechnung von  $\frac{1}{2} \varphi$  nicht bestätigt, jedenfalls viel weniger, als nach der in meiner früheren Arbeit gegebenen Berechnung, nach der wenigstens das Vorzeichen von  $\varphi$  für alle Metall-combinationen mit Cu sich als positiv ergab. Es ist aber zu berücksichtigen, dass zur Berechnung hier drei Effecte: Thomson-effect, Thermokraft, Peltiereffect herangezogen sind, die zum Teil bei ganz verschiedenen Metallproben beobachtet wurden. Um so wünschenswerter ist es, diese Beobachtungen an ein und denselben Materialproben zu wiederholen und zwar auch

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 577. 1900.

2) P. Drude, l. c. p. 599.

3) Vgl. P. Drude, l. c. p. 583, Formel (40).

noch in Verbindung mit der Beobachtung des Verhältnisses von thermischer und elektrischer Leitfähigkeit, welche durch die elegante F. Kohlrausch'sche Methode ja jetzt mit grosser Exactheit ausgeführt werden kann.<sup>1)</sup>

Im Vorstehenden habe ich alle Correcturen angegeben, welche in meiner früheren citirten Arbeit infolge des falschen Vorzeichens von  $dQ$  in Formel (41) anzubringen sind. In der Fortsetzung dieser Theorie<sup>2)</sup>, welche ihrer Ausdehnung auf die Effecte im Magnetfeld diente, sind nun auch Correcturen an den Stellen anzubringen, wo vom Thomsons effect die Rede ist. Es sind daher die Formeln (50) und (51) l. c. p. 382, 383 zu corrigiren in:

$$(50) \quad q = p \cdot i \cdot d T \left\{ -\frac{\sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2}{\sigma} + \frac{3}{4 T} \frac{d}{dT} \left[ \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma} T \right] \right\},$$

$$(51) \quad q = p \cdot i \cdot d T \left\{ -\frac{\sigma_1}{\sigma} x_1 + \frac{\sigma_2}{\sigma} x_2 + \frac{3}{4 T} \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma} \right\},$$

wobei gesetzt war

$$p = \frac{3}{4} \left( \frac{\alpha}{e} \right) T, \quad x_1 = \frac{d \log \mathfrak{N}_1}{d T}, \quad x_2 = \frac{d \log \mathfrak{N}_2}{d T}.$$

Zur numerischen Berechnung ist der Thomsons effect in jener Arbeit nur insofern herangezogen, als ich aus ihm die Entscheidung zwischen den aus den Beobachtungen folgenden zwei möglichen Wurzelsystemen für die Unbekannten schöpfen wollte. Es ergiebt nun die auf p. 385 l. c. berechnete Lösung  $\eta = 0,0234$  nach (51) die Thomsonwärme:

$$q = + p \cdot i \cdot d T \cdot 0,10 \cdot 10^{-2},$$

die Lösung  $\eta = 0,960$  den Wert:

$$q = - p \cdot i \cdot d T \cdot 4,9 \cdot 10^{-2},$$

während beobachtet ist

$$q = - p \cdot i \cdot d T \cdot 0,008 \cdot 10^{-2}.$$

Analog ergiebt die auf p. 387 berechnete Lösung  $\eta = 0,023$ :

$$q = + p \cdot i \cdot d T \cdot 0,39 \cdot 10^{-2},$$

die Lösung  $\eta = 0,933$  den Wert

$$q = - p \cdot i \cdot d T \cdot 4,2 \cdot 10^{-2}.$$

1) Vgl. W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 38. 1899.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 3. p. 369. 1900.

Nach dem Vorzeichen des Thomsoneffectes würde daher die grössere Wurzel von  $\eta$ , nach der Grössenordnung des Thomsoneffectes aber die kleinere Wurzel von  $\eta$  die zu wählende sein. Berücksichtigt man nun, dass das Vorzeichen des Thomsoneffectes, wie ich l. c. p. 386 angebe und was auch jetzt nach der Correctur der Formel für  $q$  noch gilt, durch kleine Veränderung des thermomagnetischen elektrischen Effectes sofort umschlägt, so wird man die Grössenordnung des berechneten Thomsoneffectes zur Auswahl der beiden Wurzeln  $\eta$  für wichtiger halten, als sein Vorzeichen. Daher ist also ebenso, wie ich es in der früheren citirten Arbeit gethan habe, die kleinere Wurzel  $\eta$  beizubehalten und die dort gegebenen numerischen Resultate ändern sich nicht.

Giessen, Januar 1902.

(Eingegangen 18. Januar 1902.)

12. *Bemerkung zu einem Aufsatz von  
Hrn. Kahlbaum über Quecksilberluftpumpen;  
von F. Neesen.*

---

In seinem Aufsatz „Glossen zu der selbstthätigen Quecksilberluftpumpe“<sup>1)</sup>) hat Hr. Kahlbaum Angaben gemacht über den Wirkungsgrad der von ihm angegebenen Pumpe im Vergleich zu anderen Anordnungen, die mich aus zwei Gründen zu Bemerkungen veranlassen. Zunächst wird es für diejenigen, welche mit Quecksilberluftpumpen zu arbeiten haben, von Interesse sein zu erfahren, ob die Ergebnisse Anderer mit denen von Hrn. Kahlbaum übereinstimmen; sodann muss ich ein principielles Bedenken über die von Letzterem angewandte Druckmessung, welche ja auch sonst benutzt wird, zur Erwähnung stellen.

Diese Druckmessung, welche von Mc Leod, Bessel-Hagen und Anderen eingeführt ist, besteht bekanntlich darin, dass in einem Volumometer, als welches bei den Kolbenpumpen der Stiefelbehälter der Pumpe — fernerhin kurz mit Stiefel bezeichnet — benutzt werden kann, durch Einlassen von Quecksilber das noch vorhandene Gas verdichtet und dass aus dem sich dann zeigenden Gasdruck und der bekannten Volumenverminderung der vorher vorhandene Druck berechnet wird.

Diese Methode gibt nun, wenn man zunächst von etwaiger Verdichtung des Gases an den Wänden des Gefäßes beim Zusammendrücken absieht, wohl den Druck im Volumometer, aber durchaus noch nicht in den übrigen Teilen des luftleeren zu machenden Raumes. Denn es geht bei geringen Drucken die Diffusion durch die Verbindungsteile sehr langsam vor sich, sodass der Druck in einem zwischen Pumpenstiefel und Recipient eingeschalteten Volumometer sehr klein ausfallen kann, während derselbe in dem weiter von der Pumpe entfernten Recipienten verhältnismässig viel grösser ist. Kahlbaum bestätigt selbst diesen Einwand durch den Vergleich der

---

1) G. W. A. Kahlbaum, Ann. d. Phys. (4) 6. p. 590ff. 1901.

Angaben zweier Volumometermessungen, bei denen einmal ein enges, das andere Mal ein weiteres Rohrstück zwischen Pumpe und Volumometer eingeschaltet war.

Einen weiteren Beweis liefert der von mir schon früher<sup>1)</sup> hervorgehobene Umstand, dass im Stiefel der Kolbenluftpumpe sehr bald das Quecksilber gegen das Abschlussquecksilber in der oberen Capillare anschlägt, ohne die geringste Luftblase zu zeigen, während sich im Recipienten noch merkliche Luftpengen zeigen.

Erst wenn das Volumometer hinter dem Recipienten angeordnet ist, wie das bei meinen früheren Vergleichsversuchen der Fall war, kann man sagen, dass die im Recipienten erreichte Verdünnung mindestens gleich der durch den Druckmessapparat angegebenen ist.

Daher ist der von Kahlbaum gezogene Vergleich, wonach eine seiner Pumpen 30 Minuten zur Erreichung eines Verdünnungsgrades gebrauchte, welchen eine von mir benutzte nicht einmal in 17 Stunden erreichte, ganz inhaltslos. Bei meinen Versuchen befand sich der Druckmesser eben hinter dem Recipienten. In der Pumpe selbst war schon nach 15—20 Minuten überhaupt keine Luftblase zu sehen.

Von den weiteren Schlüssen Kahlbaum's kann der erste Satz auf p. 592 zu falschen Vorstellungen führen. Es steht dort, dass nach meinen Beobachtungen unter acht Concurrirenden in drei von vier Fällen das Kahlbaum'sche Princip die besten Ergebnisse gehabt hätte. Die Sache stellt sich aber folgendermaassen. Bei einer Versuchsreihe war als Recipient eine kleine Röhre (97 ccm), bei einer zweiten Versuchsreihe eine erheblich grössere (607 ccm) genommen. In jeder Reihe sind die Zeiten gemessen, welche zur Erreichung bestimmter Verdünnungsgrade nötig waren; somit ergaben sich für jede Pumpe vier Ablesungen. In der ersten Versuchsreihe zeigte sich in der That die Kahlbaum'sche Pumpe den anderen überlegen. In der zweiten wurde dagegen diese Pumpe von vier anderen und zwar bedeutend überholt. Für grössere Räume wirkt sie also schlechter als die vier anderen. Allerdings ist bei einer der Ablesungen der zweiten Reihe für eine

---

1) F. Neesen, Zeitschr. f. Instrumentenk. 15. p. 273. 1895.

hier gebaute Pumpe der Kahlbaum'schen Art eine Ziffer (6') eingesetzt, welche diese Pumpe unverhältnismässig besser als alle anderen erscheinen lässt. Der Vergleich mit den Angaben für die kleineren Recipienten zeigt aber direct, dass es sich hierbei um einen Druckfehler handeln muss. Die gleichzeitige Veröffentlichung in den Verhandlungen der Berliner Physikalischen Gesellschaft klärt auch dahin auf, dass an Stelle der Zahl 6 die in der benachbarten Column stehende Zahl 35 stehen muss. Die Verdünnung, bei welcher *X*-Strahlen erscheinen, war mit dieser Pumpe bei dem grossen Recipienten überhaupt in absehbaren Zeiten nicht zu erreichen.

Die von meinen Erfahrungen abweichenden Angaben Kahlbaum's, nach welchen der von ihm construirten Pumpe durchweg eine überaus grosse Ueberlegenheit allen anderen Constructionen gegenüber zukommt, veranlassten mich zu einer neuen Versuchsreihe, wozu sich auch eine besondere Gelegenheit durch das bereitwillige Entgegenkommen von Hrn. Burger, Glastechnisches Institut hier, bot. Es wurde mir zunächst eine kräftige Vorpumpe in Gestalt einer Oelpumpe zur Verfügung gestellt. Für die Kahlbaum'sche Pumpe ist diese besonders wertvoll. Ferner konnte ich drei verschiedene Arten von Kolbenpumpen benutzen, die Burger angefertigt hatte. Gern hätte ich die bei den früheren Versuchen benutzte Tropfenpumpe von Niehls noch einmal mit der Kahlbaum'schen verglichen, indessen war es mir nicht möglich, dieselbe, welche inzwischen verkauft ist, zu erlangen.

Als Recipient diente eine grosse, etwa 1,8 Liter enthaltende Röntgenröhre. Zum Anzeigen der erreichten Luftverdünnung benutzte ich folgende, ziemlich scharf zu bestimmende Lichterscheinungen:

1. Bedeckung der ganzen Kathode einschliesslich Stiel mit blauem Licht.
2. Diffuswerden des blauen Lichtes.
3. Vollständige Ausbildung einer schmalen Brücke positiven Lichtes um das negative Licht herum.
4. Erscheinen des grünen Phosphorescenzlichtes auf der Glasoberfläche.
5. Auftreten von *X*-Strahlen.
6. Röhre als Röntgenröhre fertig.

In diesem Stadium 6 war das weisse positive Licht ganz verschwunden und nach Erklärung von Burger, der bekanntlich Röntgenröhren in grossem Umfange liefert, fertig zum Abschmelzen. Ob sich die Röhre wirklich lange nachher in dieser Luftverdünnung gehalten hätte, weiss ich nicht, da ich einen solchen Versuch nicht gemacht habe. Für den Zweck der Vergleichung ist das ja auch gleichgültig.

Während des Versuches wurde die Röhre dauernd erhitzt.

Von den Pumpen ist Nr. I die Kahlbaum'sche, welche mir von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bereitwilligst geliehen wurde. Es war sorgsam auf vollständige Austrocknung gesehen. Mit der Versuchsröhre wurden vor dem eigentlichen Versuche verschiedene Mal vollständige Vorversuche angestellt; ferner die Pumpe mit gefülltem Trockengefäß längere Zeit stehen gelassen.

Nr. II ist eine Kolbenpumpe von Burger mit zwei Stiefeln und mit der Hahneinrichtung, wie dieselbe von mir angegeben ist.<sup>1)</sup> Das Quecksilber fliesst indessen nicht wie bei meinen Pumpen von oben in den Stiefel, sondern von unten, sodass die Verbindung zwischen Recipient und Stiefel erst hergestellt wird, wenn der Stiefel ganz entleert ist. Die beiden Stiefel sollten eigentlich abwechselnd arbeiten, doch wird dieses nicht ganz erreicht. Inhalt jedes der Stiefel war etwa 1 Liter. Die Pumpe ist gleichzeitig mit vier anderen seit Jahr und Tag ununterbrochen in Betrieb.

Nr. III ist eine einfache Kolbenpumpe mit Zufluss des Quecksilbers nach meiner Angabe von oben, sodass also die Verbindung zwischen Recipient und Stiefel während der ganzen Zeit der Entleerung der letzteren offen ist. Hahneinrichtung wie vorher. Inhalt des Stiefels etwa 1,3 Liter.

Nr. IV ist eine Doppelkolbenpumpe neuer Anordnung, bei welcher durch besondere Steuerung bewirkt wird, dass stets der eine Stiefel sich entleert, während der andere sich füllt. Da auch hier das Quecksilber von oben einfliest, so wirkt diese Pumpe continuirlich, wie die Tropfen- oder Kahlbaum'sche Pumpe.

---

1) F. Neesen, Zeitschr. für Instrumentenk. 19. p. 147. 1899; 20. p. 205. 1900.

Art der Pumpe	Zeit bis zum Erreichen des Zustandes in Minuten					
	1	2	3	4	5	6
Nr. I	7	9,5	12	16	17	20
„ II	8,7	5	7,5	11,2	15	17
„ III	8,5	5	7	9,2	11,5	12,5
„ IV	8,5	4,5	6	7,2	9,5	10,5

In Bezug auf das Verhalten der Kahlbaum'schen Pumpe Nr. I zu den anderen sprechen die Zahlen für sich; sie schliessen sich meinen früheren an, aus denen ebenfalls hervorging, wie oben angeführt wurde, dass bei grösseren Recipienten Pumpe Nr. I weniger gut wirkt, wie die Kolbenpumpen. Dieser Nachteil wird auch nicht durch einen grösseren Grad von Einfachheit und Bequemlichkeit im Gebrauch oder geringere Kosten ausgeglichen.

Die obigen Zahlen zeigen beim Vergleich von Nr. II und Nr. III den wesentlichen Vorzug, welchen die Anordnung hat, bei welcher der Stiefel während der ganzen Dauer seiner Entleerung mit dem Recipienten in Verbindung steht. Schliesslich zeigt Pumpe Nr. IV der Pumpe Nr. III gegenüber den Vorteil, welchen das continuirliche Saugen hat. Man muss noch berücksichtigen, dass der Rauminhalt der beiden Stiefel zusammen bei Pumpe Nr. IV nur etwas mehr wie die Hälfte des Stiefels der Pumpe Nr. III betrug. Diese Unterschiede treten, wie es sein muss, erst bei höheren Verdünnungsgraden hervor.

(Eingegangen 10. Februar 1902.)

13. Zur Bestimmung von Capillaritätsconstanten;  
von Mathias Cantor.

---

In einem jüngst erschienenen Aufsatz beschreibt Hr. Whatmough<sup>1)</sup> eine, wie er angiebt, neue Methode zur Bestimmung der Capillarconstanten. Dieselbe besteht im wesentlichen darin, dass der Druck bestimmt wird, unter welchem ein Luftblasenstrom aus einem Capillarrohr in die zu untersuchende Flüssigkeit tritt. Durch was die Grösse dieses Druckes bedingt wird, bleibt unbestimmt, dagegen wird der Druck, „welcher nötig ist zur Bildung einer Blase, wenn das Capillarende in die Flüssigkeit eintaucht“, gesetzt<sup>2)</sup>

$$p = 2 \pi r \gamma + hs.$$

Einen bestimmten Druck, welcher der „Bildung“ einer Blase zugehörte, giebt es nun überhaupt nicht. Hr. Whatmough meint aber wohl den Maximaldruck, — dann aber hat seine Formel keinen Sinn und kann nur durch irgend ein Missverständen entstanden sein. Da Hr. Whatmough indes nur relative Bestimmungen ausführen wollte, so hätte dieses Missverständen noch keinen gröberen Fehler veranlassen müssen. Hr. Whatmough beobachtet aber gar nicht Maximal-, sondern Anfang-, Aufhör-, Gleichgewichtsdrucke, welche tatsächlich ganz undefinierte Mittelwerte sind, die vom zeitlichen Verlauf des Vorganges bedingt werden.

So ist es verständlich, dass er die capillaren Spitzen einteilt in<sup>3)</sup>: „1. Solche, in welchen der capillare Faden kürzer als 2 mm ist. 2. Solche, in welchen er länger als 4 mm ist. Zwischen diesen beiden Grenzen können die capillaren Spitzen richtige oder falsche Werte geben.“ —

Wenn ferner Hr. Whatmough anfänglich eine, später drei, schliesslich sieben Spitzen verwendet mit der Begründung<sup>4)</sup>,

1) Whatmough, Zeitschr. f. physik. Chem. 39. p. 129. 1901.

2) l. c. p. 182.

3) l. c. p. 189.

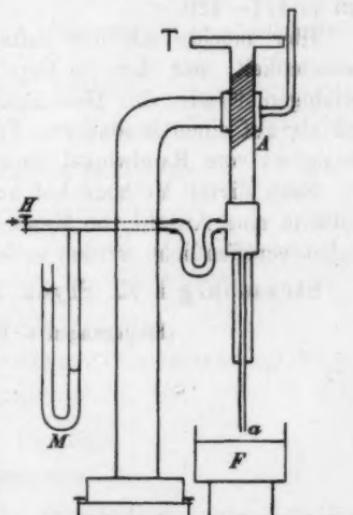
4) l. c. p. 185.

„dass, wenn eine Reihe von Messungen bei verschiedener Temperatur angestellt wurde, eine oder mehrere dieser Spitzen aufhörten, gute Resultate zu liefern, während dann mit den übrigen guten Capillaren die Messungen fortgesetzt werden konnten“, so ist es nur schade, dass die Kriterien, durch welche sich die „guten“ Resultate der „guten“ Capillaren von etwaigen „nicht guten“ unterscheiden, nicht angegeben werden. —

Hätte etwa der Vergleich mit Steighöhen als ein derartiges Kennzeichen benutzt werden sollen, so wären im glücklichsten Falle Steighöhen und nicht Capillarconstanten bestimmt worden, und nach den grundlegenden Untersuchungen von Quincke sollte es wohl unnötig sein, nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass aus ersteren allein kein Schluss auf die letzteren möglich ist.

Hr. Whatmough hatte wohl die Absicht, Maximaldrucke zu beobachten. Dass und wie derartige Beobachtungen *theoretisch exact* zur Bestimmung der Capillarconstanten benutzt werden können, habe ich zuerst vor etwa zehn Jahren angegeben.<sup>1)</sup> Da die experimentelle Ausführung dort zwar vollständig, aber etwas knapp gegeben ist, so möchte ich hier meine Methode des Maximaldruckes kleiner Tropfen und Blasen, speciell die letztere kurz beschreiben.

Wie vorstehende Figur zeigt, kann das Capillarrohr *a* — am besten ein centrisch geschliffenes Platinrörchen, welches in ein Glasrohr eingeschmolzen ist — durch die mit der Trommel *T* versehene Mikrometerschraube *A* mit der zu untersuchenden Flüssigkeit *F* zum Contact gebracht, bez. in diese



1) M. Cantor, Wied. Ann. 47. p. 399. 1892.

um ein genau messbares Stück versenkt werden. Durch den gut regulirbaren Hahn  $H$  lässt man dann Luft ganz langsam eintreten und beobachtet am Manometer  $M$  den Maximaldruck. Die Capillarconstante  $\alpha$  ist dann gegeben durch:

$$\alpha = \frac{ap}{2} \left[ 1 - \frac{2m}{3} - \frac{m^2}{2} \right].$$

Bezüglich der Bezeichnung, der Ausführung der Messungen und der Anwendung in den verschiedenen Fällen, insbesondere auch bei Bestimmung der Capillarconstante an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten, verweise ich auf meine Arbeit p. 411—420.

Hier möchte ich nur aufmerksam machen auf die Bequemlichkeit, mit der die Capillarconstanten mit einem fast beliebigen Grade von Genauigkeit ermittelt werden können und als auf einen besonderen Vorzug auf die absolute Unabhängigkeit vom Randwinkel hinweisen.

Nach dieser Methode hat auch Hr. Feustel im hiesigen Institute eine Anzahl von Messungen ausgeführt, welche demnächst veröffentlicht werden sollen.

Strassburg i. E., Physik. Inst., 20. December 1901.

(Eingegangen 4. Februar 1902.)

